

**T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BENZO [d] TİYAZOL -2 - İLTİYO SUBSTİTUENTLİ FTALOSİYANİN  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hazırlayan  
Kimyager Ümit YILDIKO**

**Danışman  
Yrd. Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ**

**Ocak - 2007  
KARS**

## **ÖNSÖZ**

Benzo [d]tiyazol-2-iltiyo substitüentli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlendiği bu yüksek lisans çalışması, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında yapılmıştır.

Öncelikle yeni ftalosiyanınların sentezi için literatüre uygun biçimde başlangıç maddeleri sentezlenmiş. Bu maddeler kullanılarak yeni ligand eldesine geçilmiştir. Buradan da farklı metal tuzları kullanılarak tetra benzo [d]tiyazol -2 iltiyo substituentli simetrik metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları mikroanaliz, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve UV spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım, Kimya Bölüm Başkan yardımcısı değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteğinden dolayı Kafkas Üniversitesi Araştırma Fonuna (2006-FEF-016) teşekkür ederim.

Bu spektrumların alınmasında yardımcı olan Dr. Arif BARAN'a ve Dr. Mehmet ODABAŞI'na teşekkür ederim

Ayrıca yakın ilgisini gördüğüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

**Ocak 2007**

**Ümit YILDIKO**

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa No
<b>ÖNSÖZ</b>	<b>I</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>II</b>
<b>ÖZET</b>	<b>IV</b>
<b>SUMARRY</b>	<b>V</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>VI</b>
<b>KISALTMALAR</b>	<b>VII</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. SON ZAMANLARDA SENTEZLENEN BAZI İLGİNÇ</b>	
<b>SUBSTITUENTLİ FTALOSİYANİNLER</b> .....	<b>3</b>
1.1. 1 Multinükleer metallo ftalosiyanimler.....	3
1.1. 2 İki aksiyal fulleren substitüentli yeni ftalosiyanim.....	4
1.1. 3 Polimerik ftalosiyanimler.....	6
1.1. 4 Galaktoz ihtiva eden ftalosiyanimler.....	7
1.1. 5 Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanimler.....	8
1.1. 6 Asimetrik ftalosiyanimler.....	9
1.1. 7 Simetrik ftalosiyanimler.....	10
1.1. 8 Dendrimerik ftalosiyanimler.....	11
1.1. 9 Sandviç tipli ftalosiyanimler.....	14
1.1.10 Taç eter substituentli ftalosiyanimler.....	14
<b>1.2. FTALOSİYANİNLERİN BAŞLICA SENTEZ YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>16</b>
<b>1.3 FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ</b> ...	<b>18</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>20</b>
2.1 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalonitril Eldesi (1).....	21
2.2 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanim] Çinko(II) Eldesi (2).....	22
2.3 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanim] Magnezyum(II) Eldesi(3).....	24
2.4 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanim] Kobalt (II) Eldesi (4).....	26
2.5 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanim] Kadmiyum(II) Eldesi (5).....	28
2.6 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanim (6) Eldesi .....	30
<b>3. BULGULAR</b> .....	<b>32</b>
3.1 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril (1).....	32

3.2 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Çinko(II) (2).....	32
3.3 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Magnezyum(II) (3).....	33
3.4 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Kobalt (II) (4).....	33
3.5 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Kadmiyum (II) (5).....	33
3.6 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin (6).....	34
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>35</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>37</b>
<b>6. EKLER.....</b>	<b>40</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>58</b>

## ÖZET

Bu çalışmada yeni ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi amaçlanmıştır. Önce 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril başlangıç maddesi olarak sentezlenmiştir. Sonra bu ftalonitril bileşiği metal tuzlarıyla DBU varlığında siklotetramerizasyon ile tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyanimato] çinko(II), tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyanimato] magnezyum(II), tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyanimato] kobalt (II), tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyanimato] kadmiyum (II) ve tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyanimato] elde edildi.

Bu yeni bileşiklerin yapıları elemental analiz ve UV, IR, <sup>1</sup>H NMR <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile karakterize edilmiştir.

## SUMMARY

In this study, synthesis of novel phthalocynines compounds has been aimed. First as starting materials 4- [(benzo [d] thiazol -2- ylthio) phthalonitrile] compound was synthesised. Than cyclotetramerization of this phthalonitrile compound in presence of metals salts and DBU give the desired tetra- [(benzo [d] thiazol -2- ylthio) phthalocyninato] zinc (II), tetra- [(benzo [d] thiazol -2- ylthio) phthalocyninato] magnesium (II), tetra- [(benzo [d] thiazol -2- ylthio) phthalocyninato] cobalt (II), tetra(benzo [d] thiazol -2- ylthio) phthalocyninato] cadmium (II) and tetra- [(benzo [d] thiazol -2- ylthio) phthalocynine].

The structure of these new compounds have been characterized by UV, IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and elementel analysis.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Pc</b>	<b>Ftalosiyenin</b>
<b>PcH<sub>2</sub></b>	<b>Metalsiz Ftalosiyenin</b>
<b>MPc</b>	<b>Metalli Ftalosiyenin</b>
<b>DBU</b>	<b>1,8- diazobisiklo[5,4,0] undek-7- en</b>
<b>DMSO</b>	<b>Dimetil Sülfoksit</b>
<b>DMF</b>	<b>Dimetilformamid</b>
<b>IR</b>	<b>Kızıl Ötesi</b>
<b>M</b>	<b>Molar</b>
<b>VIS</b>	<b>Görünür</b>
<b>NMR</b>	<b>Nükleer Magnetik Rezonans</b>
<b>UV</b>	<b>Mor Ötesi</b>
<b>PDT</b>	<b>Fotodinamik Terapi</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

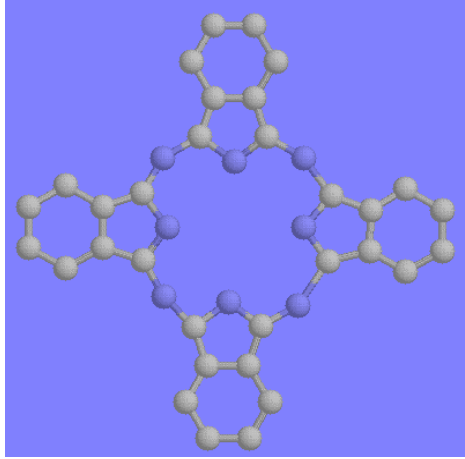
ŞEKİL	SAYFA
Şekil 1.1. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin moleküler yapısı .....	1
Şekil 1.2. Metalli ftalosiyanın bileşiğinin moleküler yapısı.....	2
Şekil 1.3. Multinükleer metallo ftalosiyanınlar.....	3
Şekil 1.4. Multinükleer metallo ftalosiyanınlar.....	4
Şekil 1.5. İki aksiyal fulleren substitüentli yeni ftalosiyanın.....	5
Şekil 1.6. Polimerik ftalosiyanınlar.....	6
Şekil 1.7. Galaktoz ihtiva eden ftalosiyanınlar.....	7
Şekil 1.8. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanınlar.....	8
Şekil 1.9. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanınlar.....	9
Şekil 1.10. Asimetrik ftalosiyanınlar.....	10
Şekil 1.11. Simetrik ftalosiyanınlar.....	11
Şekil 1.12. Dendrimerik ftalosiyanınlar.....	12
Şekil 1.13. Dendrimerik ftalosiyanınlar.....	13
Şekil 1.14. Sandviç tipli ftalosiyanınlar.....	14
Şekil 1.15. Taç eter substitüentli ftalosiyanınlar.....	15
Şekil 1.16. Ftalosiyanınların başlıca sentez yöntemleri.....	16
Şekil 1.17. Mikrodalga Yardımlı Sentezlenen Ftalosiyanın.....	17
Şekil 1.18. Ftalosiyanın elektrokimyasal geçişleri.....	18
Şekil 2.19. 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalonitril.....	21
Şekil 2.20. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanınato] Çinko(II).....	22
Şekil 2.21. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanınato] Magnezyum(II).....	24
Şekil 2.22. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanınato] Kobalt (II).....	26
Şekil 2.23. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanınato] Kadmiyum (II).....	28
Şekil 2.24. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanın.....	30
Şekil 6.25. a) 1 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	41
Şekil 6.25. b) 1 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	42
Şekil 6.25. c) 1 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	43
Şekil 6.26. a) 1 Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	44
Şekil 6.26. b) 1 Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	45
Şekil 6.27. 1 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	46



<b>Şekil 6.28.</b>	2 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	<b>47</b>
<b>Şekil 6.29.</b>	3 Bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu .....	<b>48</b>
<b>Şekil 6.30.</b>	2 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	<b>49</b>
<b>Şekil 6.31.</b>	3 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	<b>50</b>
<b>Şekil 6.32.</b>	4 Bileşiğinin IR Spektrumu .....	<b>51</b>
<b>Şekil 6.33.</b>	2 Bileşiğinin UV Spektrumu .....	<b>52</b>
<b>Şekil 6.34.</b>	3 Bileşiğinin UV Spektrumu .....	<b>53</b>
<b>Şekil 6.35.</b>	4 Bileşiğinin UV Spektrumu .....	<b>54</b>
<b>Şekil 6.36.</b>	5 Bileşiğinin UV Spektrumu .....	<b>55</b>
<b>Şekil 6.37.</b>	6 Bileşiğinin UV Spektrumu .....	<b>56</b>
<b>Şekil 6.38.</b>	6 Bileşiğinin UV Spektrumu .....	<b>57</b>

## 1. GİRİŞ

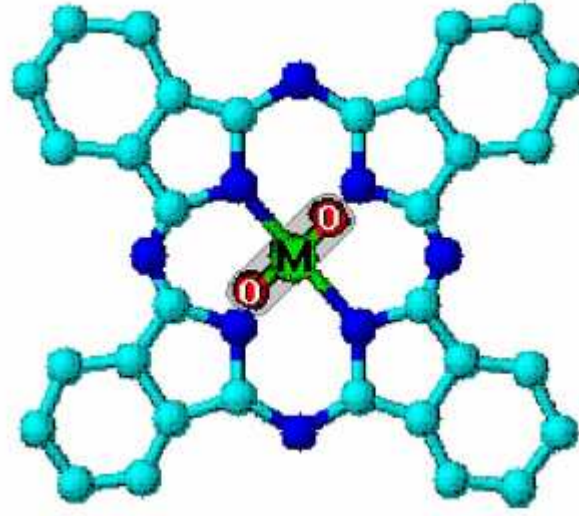
Ftalosiyanın bileşikleri günümüzde çok değişik amaçlar için sentez edilmektedir. Bu bileşiğin ilk sentez edilmesi ile bugünün türevleri karşılaştırılınca kullanıldıkları alanların ve sentez sayısı çok geniş bir yelpazeye dağıldığı görülmektedir. Periyodik tablodaki bir çok metal ve iyon ile değişik kompleks bileşikler oluşturulabilmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların şekli aşağıda görülmektedir (Şekil 1–2). Bu bileşikler,  $\pi$  elektron sistemi ile çok sayıdaki metal etkileşimleri bu bileşik ve türevlerine ilginç özellikler katmaktadır. Tüm bunlara sayısız denebilecek substitue grupların eklenmesi ile ftalosiyanın bileşiklerini



oldukça ilginç kılmaktadır.

Şekil 1.1. Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin moleküler yapısı

Ftalosiyanınlar sentezinin ilk yıllarından itibaren boyar madde olarak kullanılmıştır. O zamanlar için ftalosiyanınların çözünürlükleri az olduğundan kullanım alanı da buna bağlı olarak sınırlı idi. Çözünürlük probleminin ancak değişik substitüe grupların bağlanması ile aşılması önem kazanmış ve bu amaç için çok sayıda farklı substitüe grup içeren ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. Kısacası; ftalosiyanınlar optik bilgisayarların okuma-yazma disklerinde, kimyasal sensörlerde, elektrokromik gösterge cihazlarında, fotodinamik terapi (PDT) gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [1].



Şekil 1.2. Metalli ftalosiyanın bileşiğinin moleküler yapısı

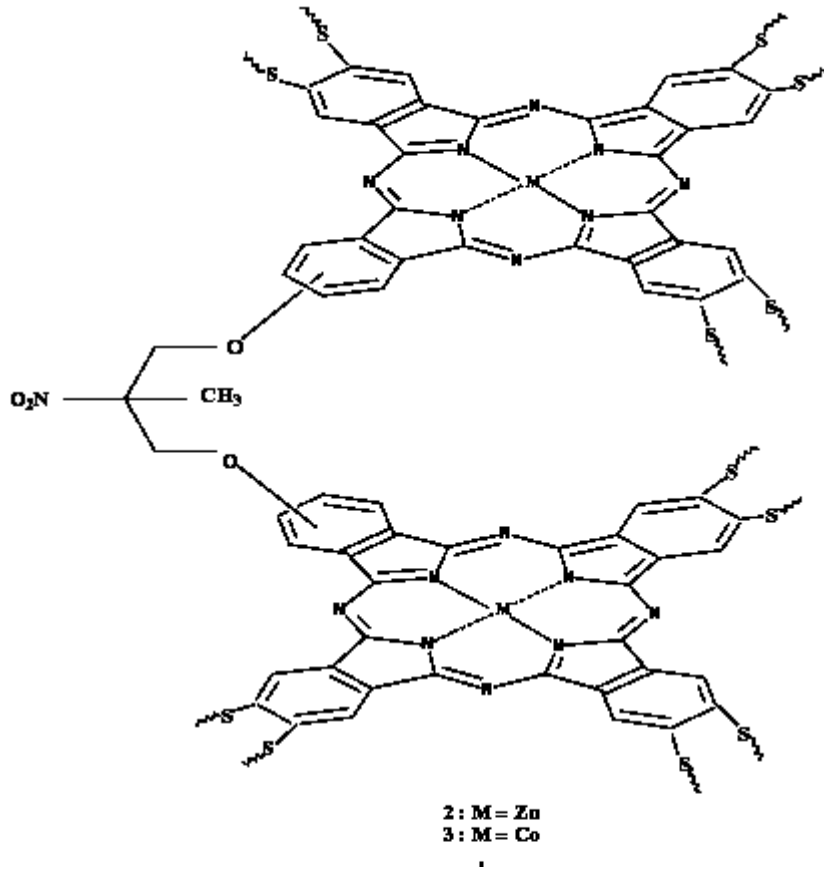
Teknolojik öneme sahip ftalosiyaninler birçok amaç için değişik dizaynlarla sentez edilmektedir [2].

Bu çalışmada özellikle yeni bir substitüe ftalosiyanın ve metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle tayin edilmiştir.

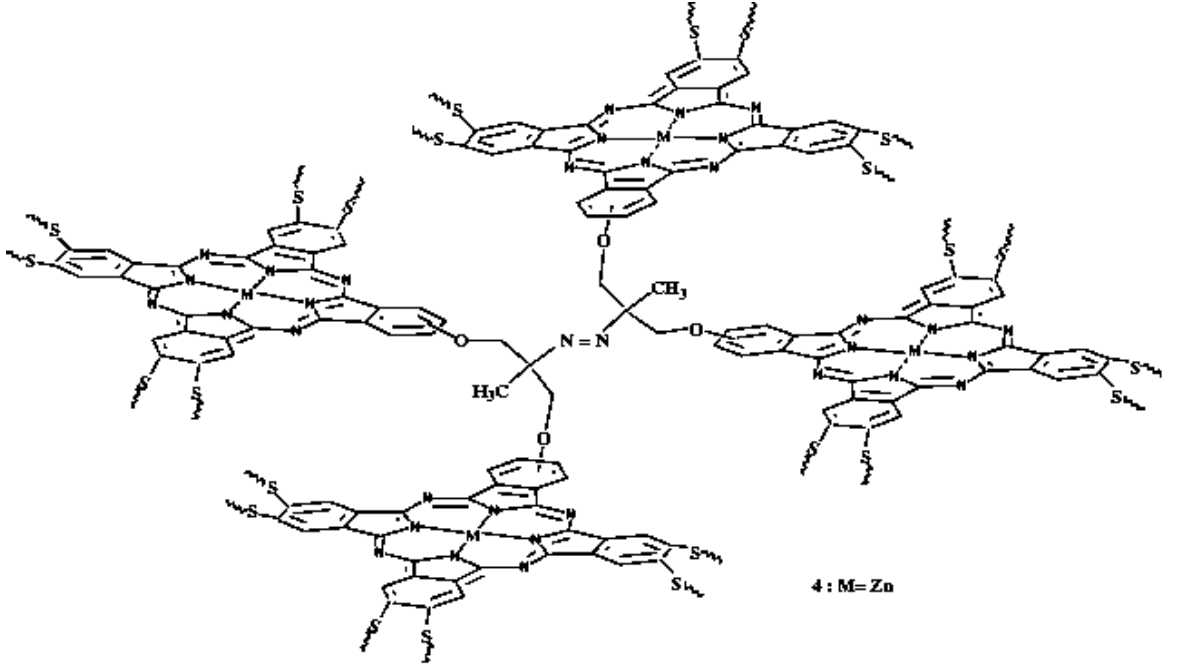
## 1.1. SON ZAMANLARDA SENTEZLENEN BAZI İLGİNÇ SUBSTITUENTLİ FTALOSİYANİNLER

### 1.1.1. Multinükleer Metalloftalosiyaninler

Sentezlenen çok çekirdekli ftalosiyaninler literatürlerde sıkça rastlanmaktadır. Bu tip yapılar ilginç özellik göstermektedirler. Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından ilk olarak taç eterlerin ftalosiyaninlere bağlanmasından beri çok çeşitli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Bunlar taç eterli, tetraaza-makrohalka içeren, uzun zincir alkaliler, alkiltiya substituentli, dendrimerik, supramolekular, triazin, asimetric ve simetric, polimerik, dimerik yapıda sentezi içermektedir. Ayrıca multinükleer metalloftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin araştırılmasına Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'de gösterilen bileşikler örnek verilebilir [3].



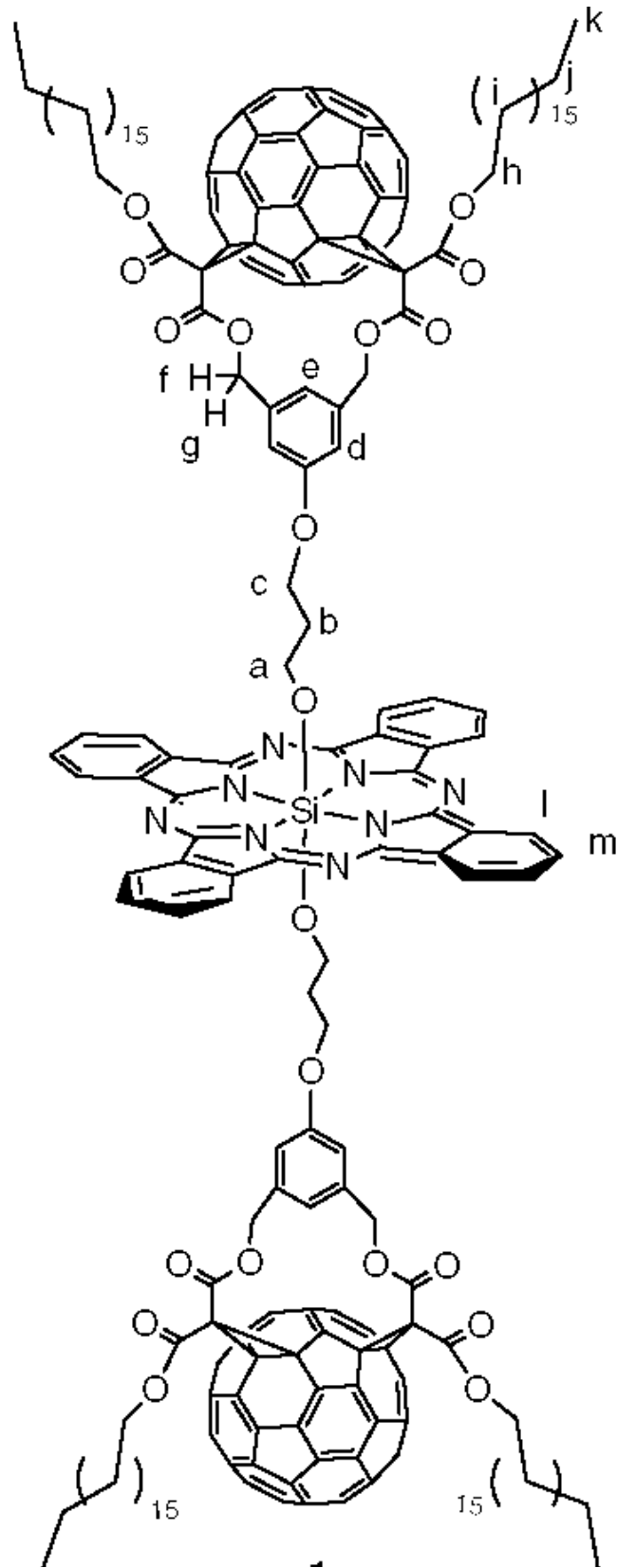
Şekil 1.3. Multinükleer metalo ftalosiyanin



Şekil 1. 4. Multinükleer metalo ftalosiyanın

### 1.1.2. İki Aksiyal Fulleren Substitüentli Yeni Ftalosiyanın

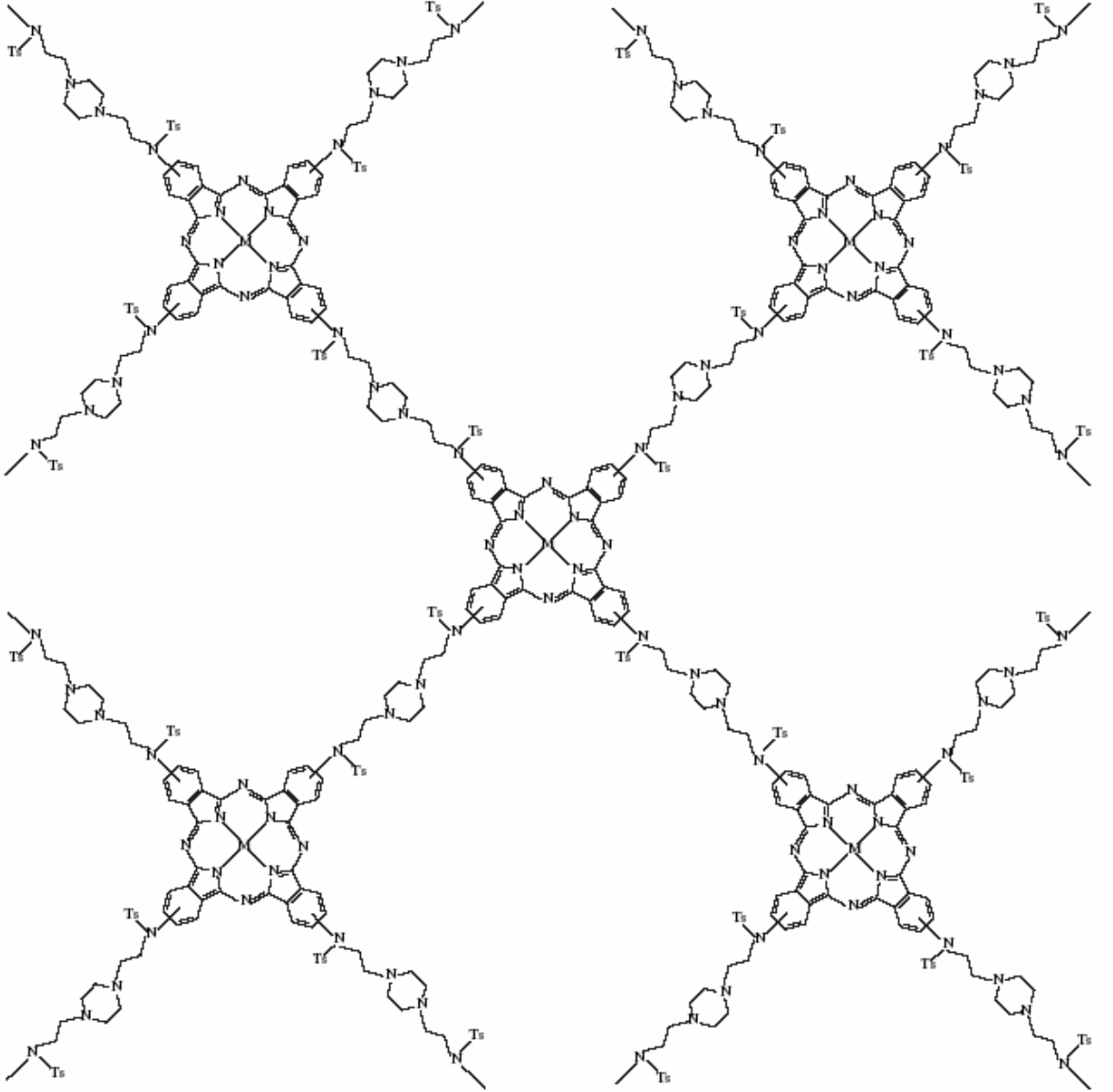
Ftalosiyanınler ilginç elektriksel, optiksel, fotokimyasal, ve katalitik özelliklerinden dolayı geniş bir şekilde araştırılmaktadırlar. Bu amaca ulaşmak için çeşitli fulleren içeren ftalosiyanınler sentezlenmiştir. Bu çalışmalardan birisi Şekil 1.5'de yapısı verilen Kun Nam Kim ve arkadaşları tarafından yapılan iki aksiyal fulleren substituentli ftalosiyanıdır [4].



Şekil 1.5. İki aksiyal fulleren substitüentli yeni ftalosiyanın

### 1.1.3. Polimerik Ftalosiyeninler

İlk ftalosiyenin-polimer kombinasyonu ile ilgili bazı sonuçlar 1983 yılında yayınlanmıştır [5]. Bu tarihten itibaren yeni sentez yöntemleri ve maddelerin özellikleri konusunda her geçen gün yayın sayısı artmaktadır. Polimerik ftalosiyeninler kimyacılar tarafından çok yönlü olarak çalışılmaktadır.

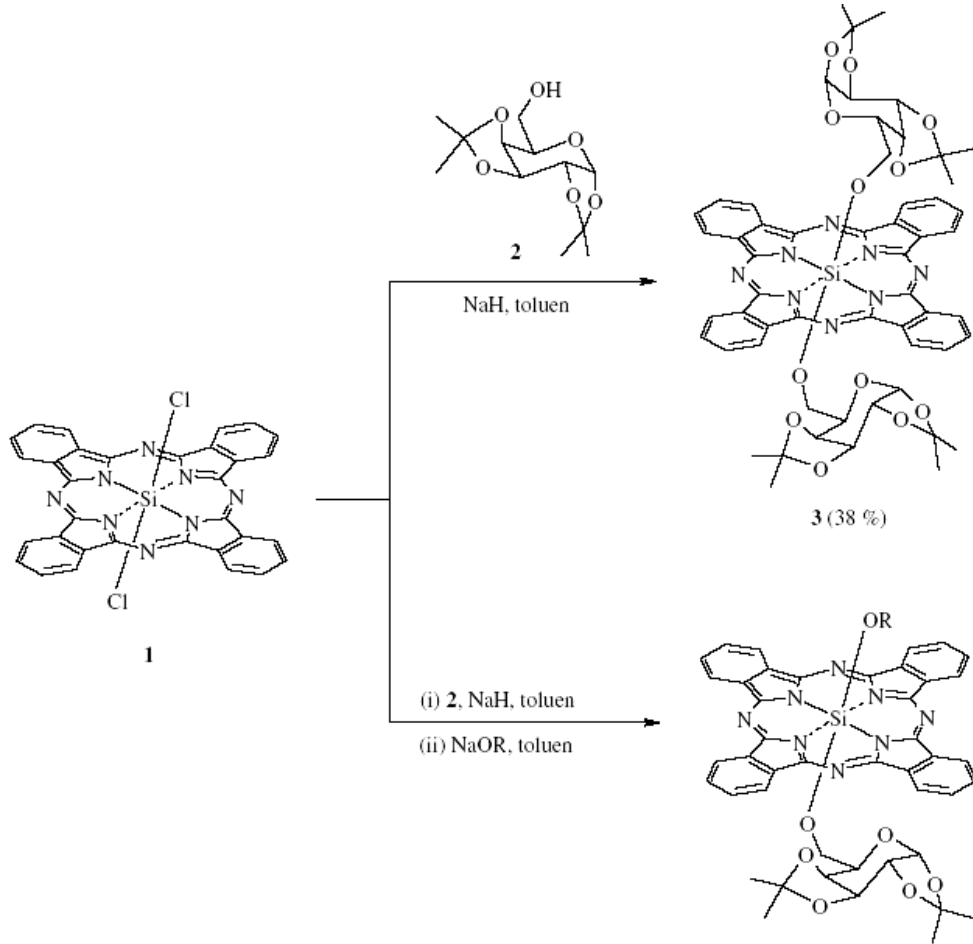


Şekil 1.6. Polimerik ftalosiyenin

Farklı grupları içeren çok sayıda ftalosiyanın bileşikleri mevcuttur. Bu yapılara ilginç bir çalışma Nasuhi Akdemir ve arkadaşları tarafından sentezlenen 1,4-bis[N-(2-tolilsulfanilaminoetil)]-1,4-diazasikloheksan grublarını ihtiva eden polimerik ftalosiyaninlerdir (Şekil 1.6) [6].

#### 1.1.4 Galaktoz İhtiva Eden Ftalosiyaninler

Fotodinamik terapi amaçlı çalışmalar açısından önemli görülen galaktoz-Si ihtiva eden ftalosiyaninin (Şekil 1.7) sentezidir [7].

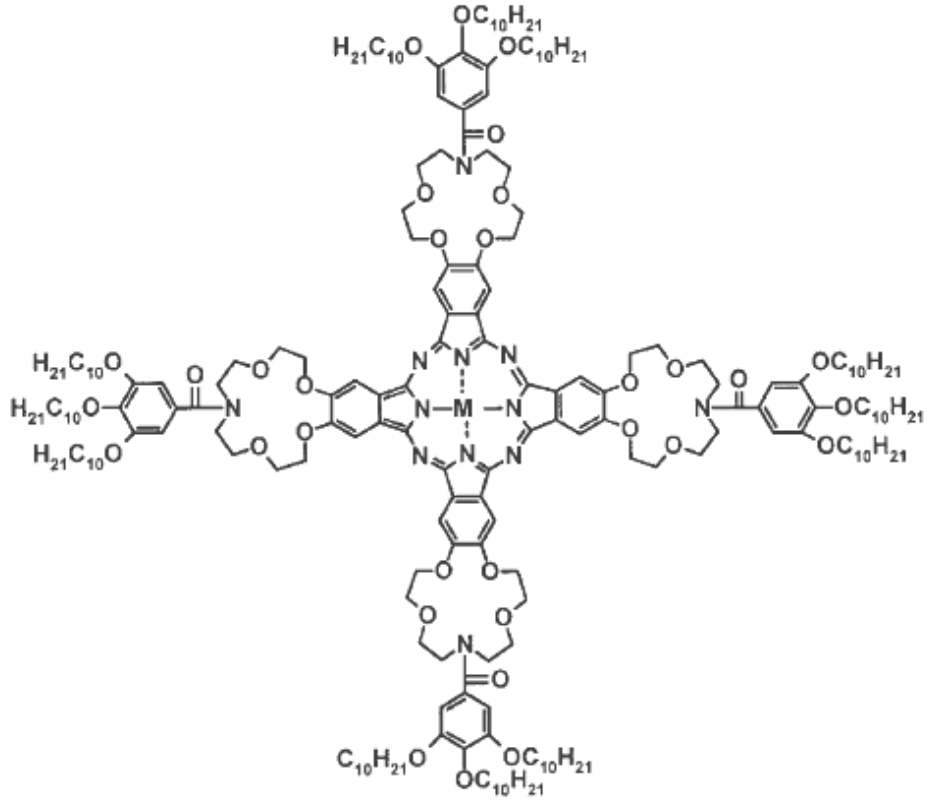


Şekil 1.7. Galaktoz ihtiva eden ftalosiyanin



### 1.1.5 Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Ftalosiyanimler

Son yıllarda yapılan çalışmalardan ftalosiyanimlerin sıvı kristal davranışlarının yoğun bir şekilde incelendiği görülmektedir [8,9]. Bu da ftalosiyanimlere yeni bir kullanım alanı oluşturmaktadır. Bununla ilgili aşağıda şekli ve formülü verilen yeni bir bileşik (Şekil 1.8) Fatma Yılmaz ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır [10].



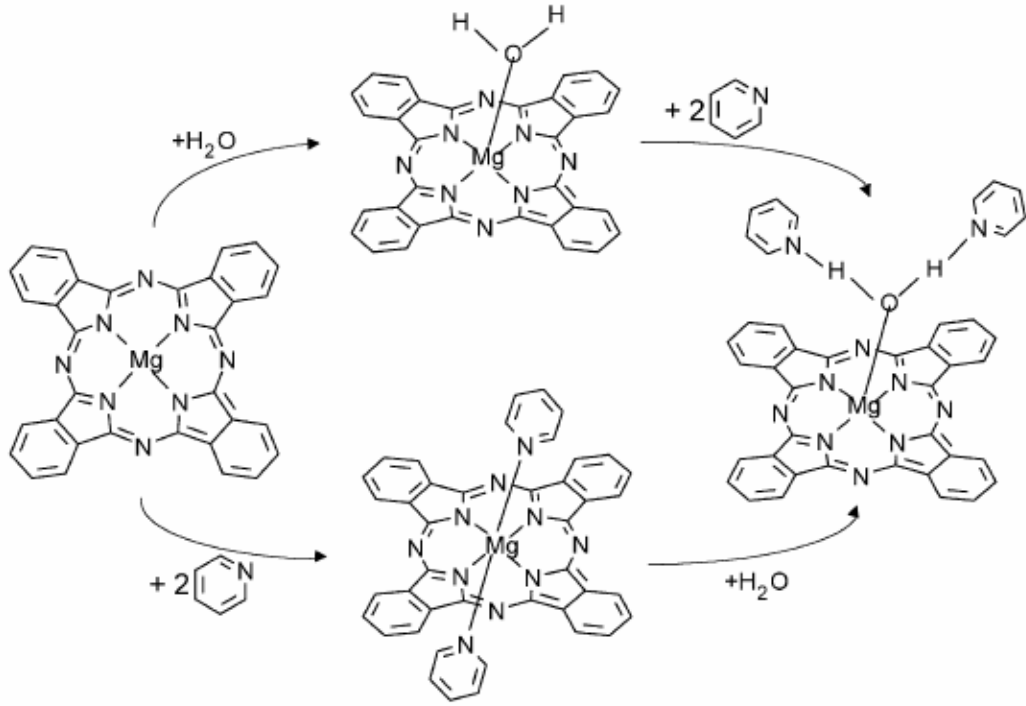
Şekil 1.8. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanim



Şekil 1.9. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanin

### 1.1.6 Asimetrik Ftalosiyaninler

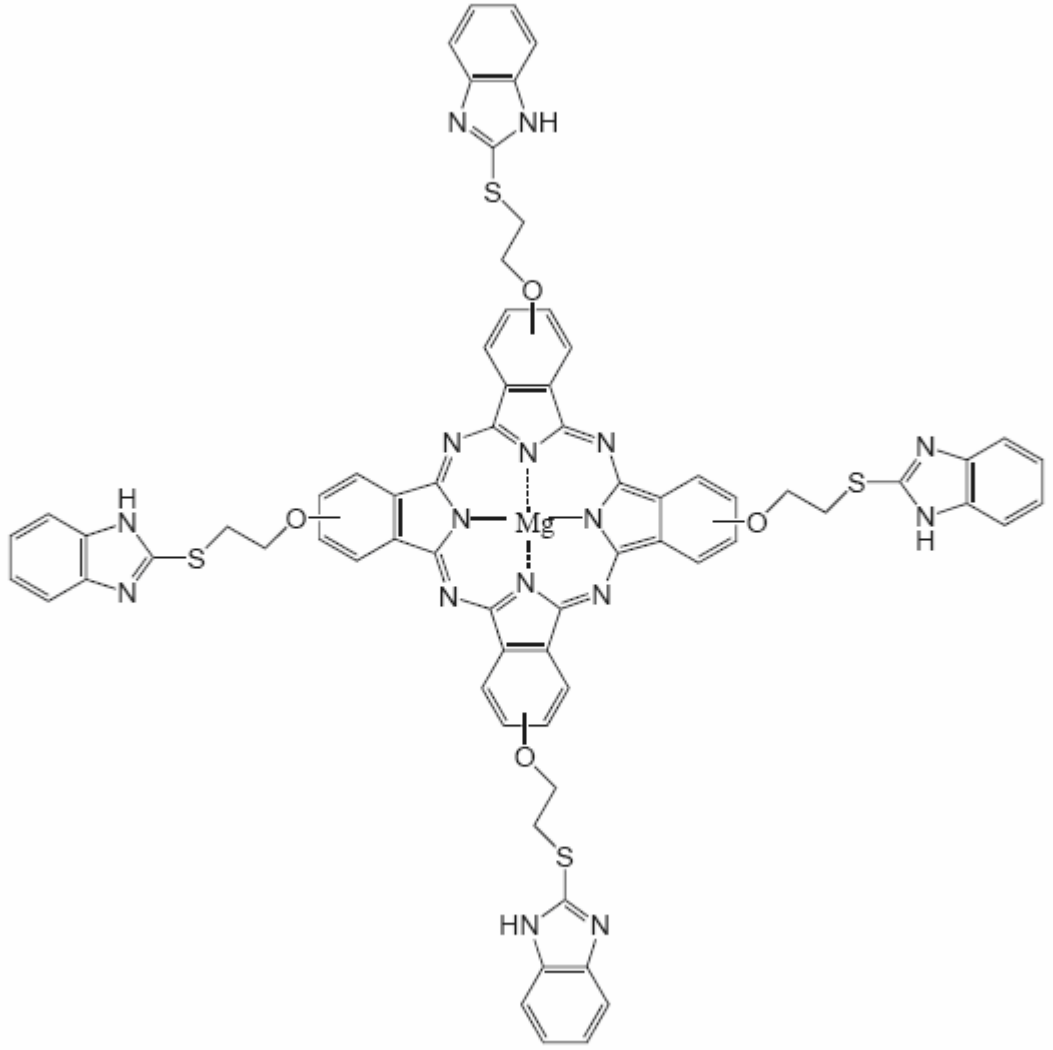
Asimetrik ftalosiyaninler ise çokça çalışılan ftalosiyanin tiplerinden biridir. Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyonlardaki substitue grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan en yaygın metot ftalonitril veya diiminoizindolin karışımının siklotetramerizasyonudur. Bununla ilgili yayınlanmış makale sayısı her geçen gün artarak devam etmektedir [11–12]. Aşağıdaki ftalosiyaninlere su molekülü katılarak da asimetrik bir ftalosiyanin elde edilebileceğini göstermektedir [13].



Şekil 1.10. Asimetrik ftalosiyenin

### 1.1.7 Simetrik Ftalosiyenler

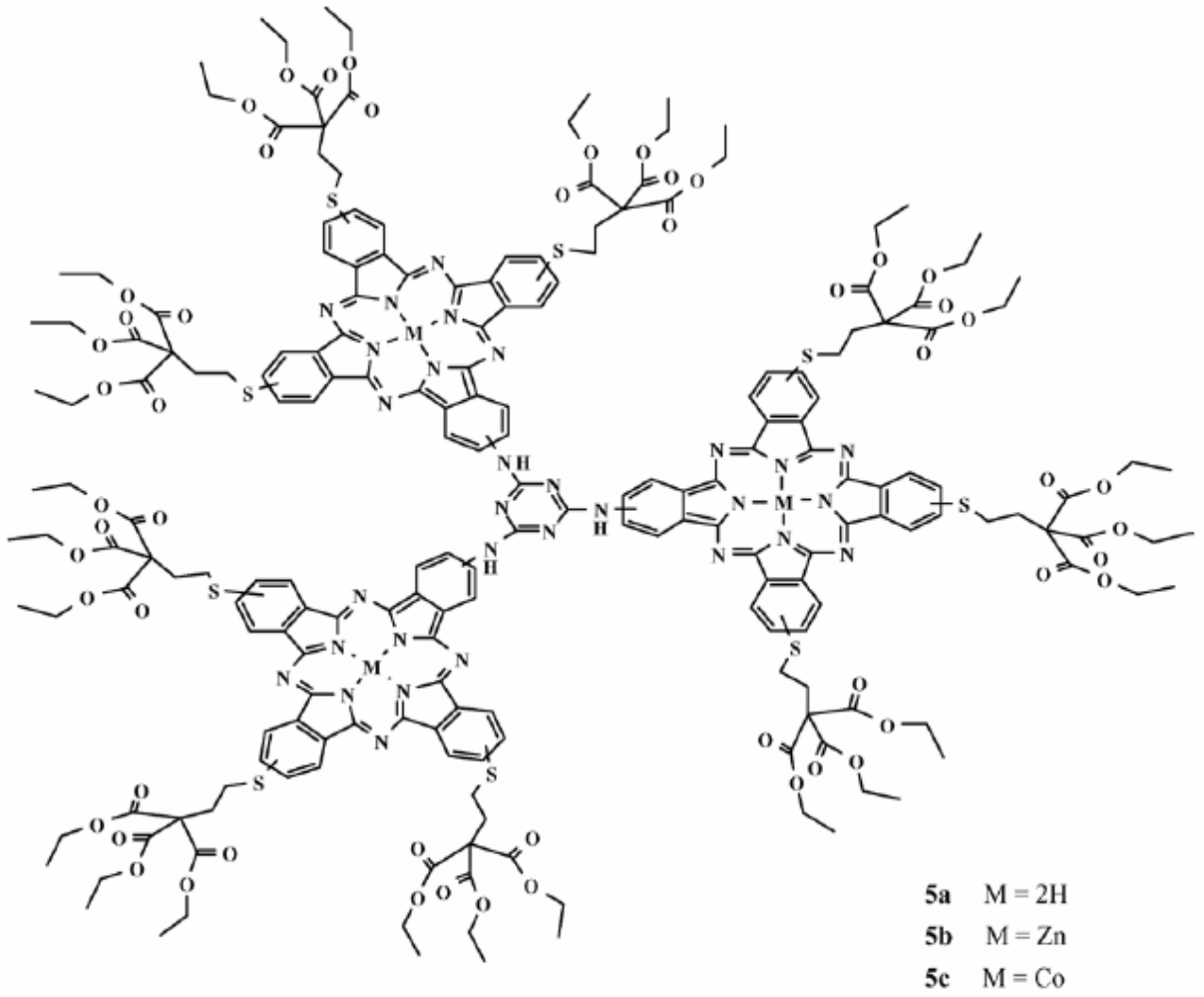
Şüphesiz ftalosiyenlerin sentezleri arasında en fazla elde edilen ftalosiyenin tipidir. Ftalosiyenlerin ilk sentezinden günümüze kadar olan çalışmaların büyük bir yüzdesini oluşturmaktadır. Belki de asimetrik ftalosiyenlere nispeten saflaştırılmalarının ve elde edilişlerinin daha rahat olmalarındandır. Simetrik metalli ftalosiyenine bir örnek Şekil 1.11’de görülmektedir [14].



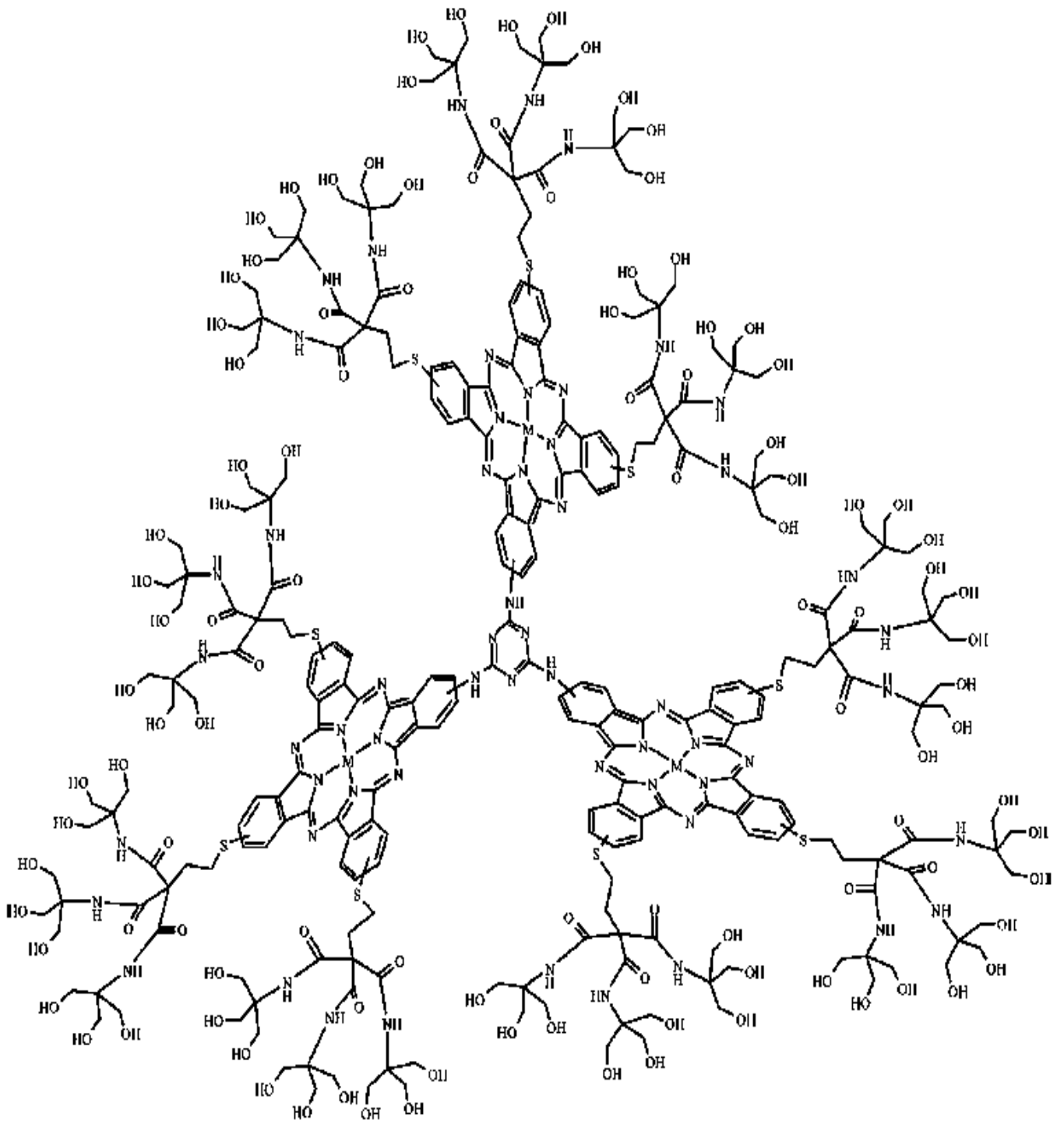
Şekil 1.11. Simetrik ftalosiyanın

### 1.1.8 Dendrimerik Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanın bileşiklerindeki yeri çok yeni olmasına rağmen dendrimerik ftalosiyanınların sentezi ile ilgili çok sayıda sentez bulunmaktadır [14]. Şekil 1.12'de ve Şekil 1.13'de Özer Bekaroğlu'nun grubu tarafından sentezlenen dendrimerik ftalosiyanın bileşiği gösterilmiştir [15].



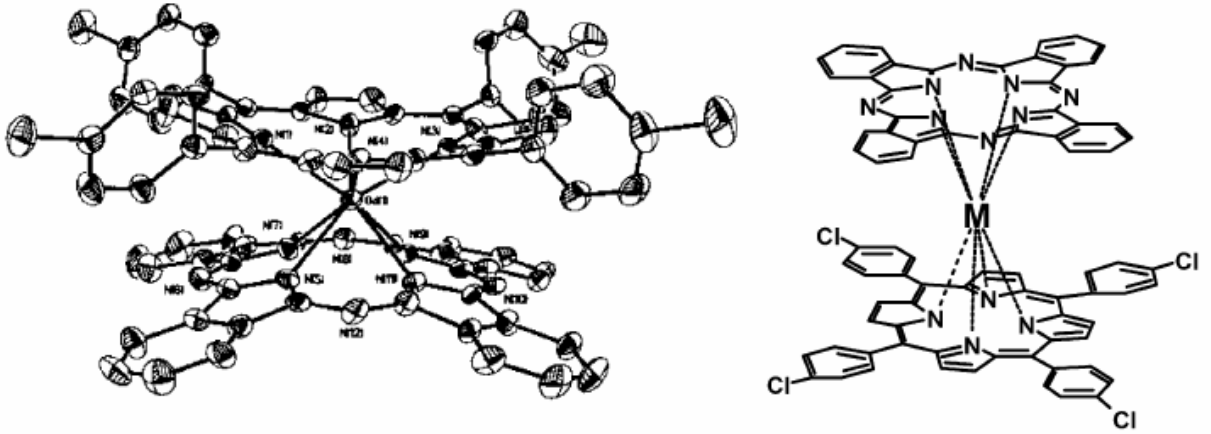
Şekil 1.12. Dendrimerik ftalosiyenin



Şekil 1. 13. Dendrimirik ftalosiyanın

### 1.1.9 Sandviç Tipli Ftalosiyanimler

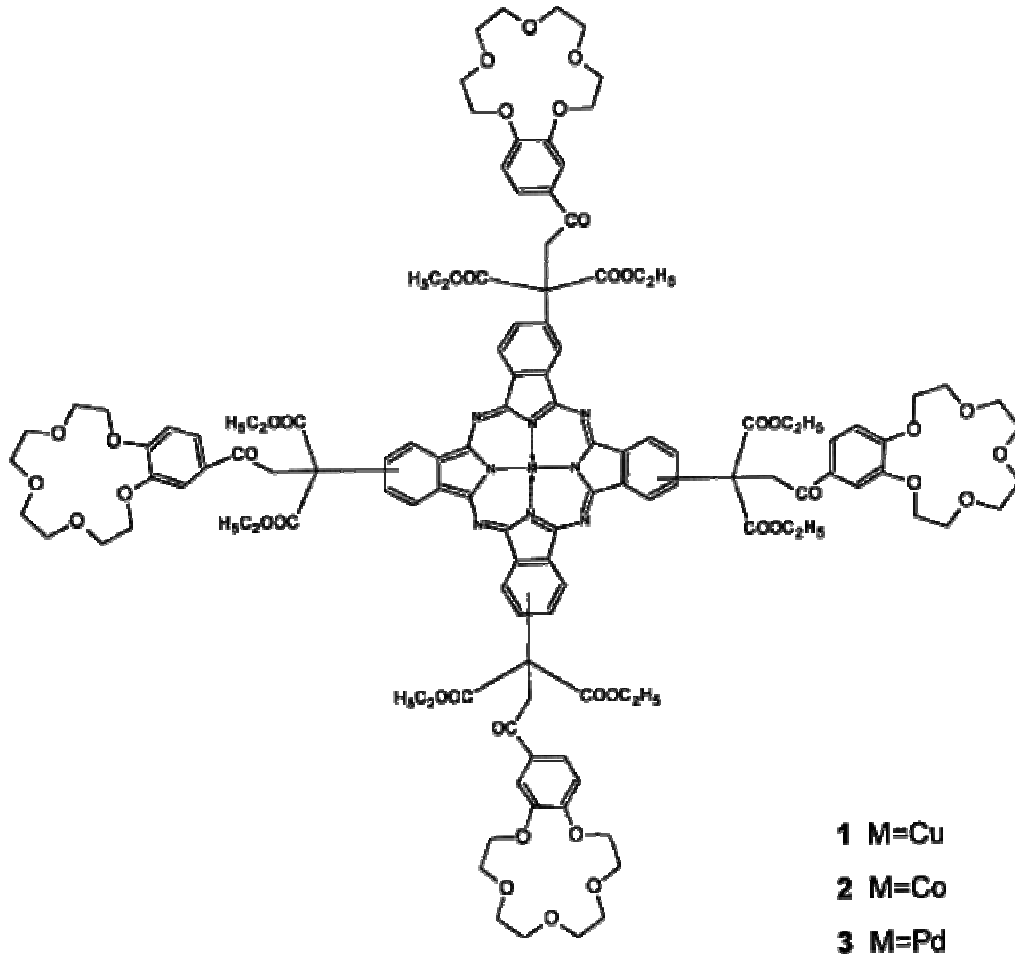
Nadir toprak metalli ftalosiyanim-porfirin içerikli sandviç tipli komplekslerinin bir takım ilginç özellikleri ile sentezlenmiş ve ftalosiyanim türevlerinin farklı bir grubunu temsil eden yapılardır [16].



Şekil 1. 14. Sandviç tipli ftalosiyanim

### 1.1.10 Taç Eter Substituentli Ftalosiyanimler

Taç eterlerin ftalosiyanimlere bağlanması ilk defa Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [17]. Daha sonraları bununla ilgili olarak çok sayıda çalışma yapılmıştır. Basit yapılı di alkil eterler, alifatik ve alisiklik taç eterler kararlıdır. Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-18-crown-6 bozunmaksızın 380 °C'da damıtılabilir. Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha reaktiftirler. Aza türevleri kuvvetli bazdır ve asitlerle reaksiyona girip tuz oluştururlar [18,19]. Taç eterlerin en dikkate değer bir özelliği de alkali, toprak alkali ve amonyum iyonları ile çok kararlı kompleksler oluşturabilmeleridir [20]. Aşağıda taç eter grubunu ihtiva eden bir sentez Makbule Koçak ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [21].

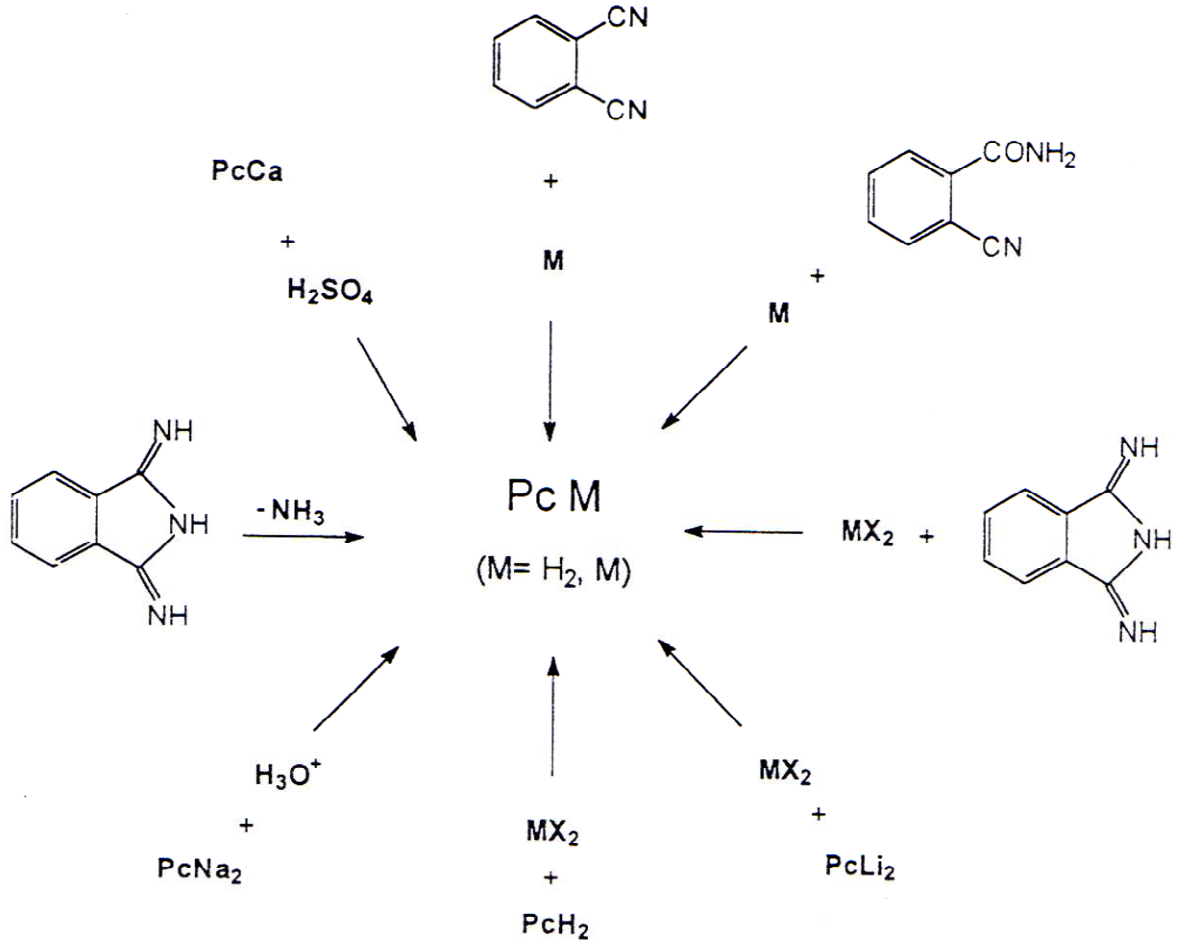


Şekil 1.15. Taç eter substituentli ftalosiyanin



## 1.2 FTALOSİYANİNLERİN BAŞLICA SENTEZ YÖNTEMLERİ

Metalsiz ftalosiyanimler ftalonitril ile aminlerin fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yöntem ise elektrokovalent metalo ftalosiyanimlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu metot metalsiz ftalosiyanimlerin eldesinde en uygun metottur [22]. Ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 1.16 da görülmektedir.

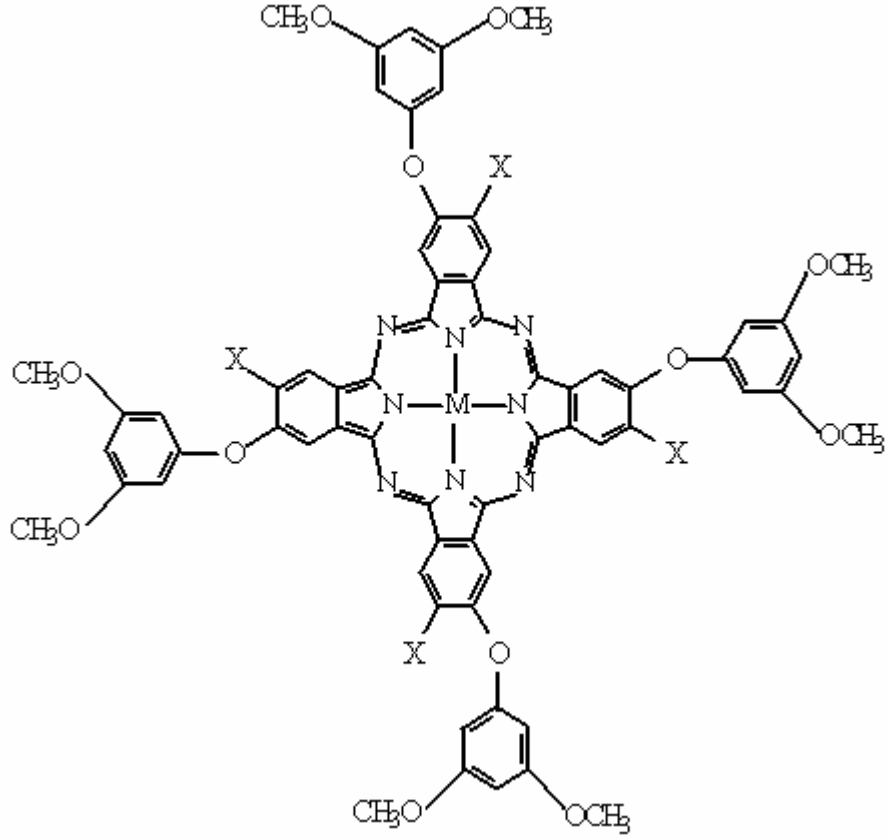


Şekil 1.16. Ftalosiyanimlerin başlıca sentez yöntemleri

Metal içeren ftalosiyanın sentez yöntemleri ise şöyle sıralanabilir

- a-) Ftalonitril veya bunun substitusyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonlarından,
- b-) Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitusyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- c-) o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
- d-) Metalsız ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metllo ftalosiyaninlesin uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesinden,

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta ilerlemekte ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [23]. Ftalosiyaninler klasik olarak ftalonitril, disiyanobenzen, siyanobenzamit, ftalamit ve ftalik asit bileşiklerinin metal tuzlarıyla beraber yüksek kaynama noktalı bileşiklerde kaynama noktasında, uzun süre kaynatılmasıyla elde edilebildiği gibi mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak da elde edilebilir. Mikrodalga ile sentez yöntemi klasik termal işlemlere alternatif olarak gelişmektedir. Bunun sebebi mikrodalga yardımcı yapılan sentezlerin daha seçici, doğrudan, hızlı, kontrol edilebilir ve daha yüksek verimli olmasıdır [24].



Şekil 1.17. Mikrodalga yardımcı sentezlenen ftalosiyanın

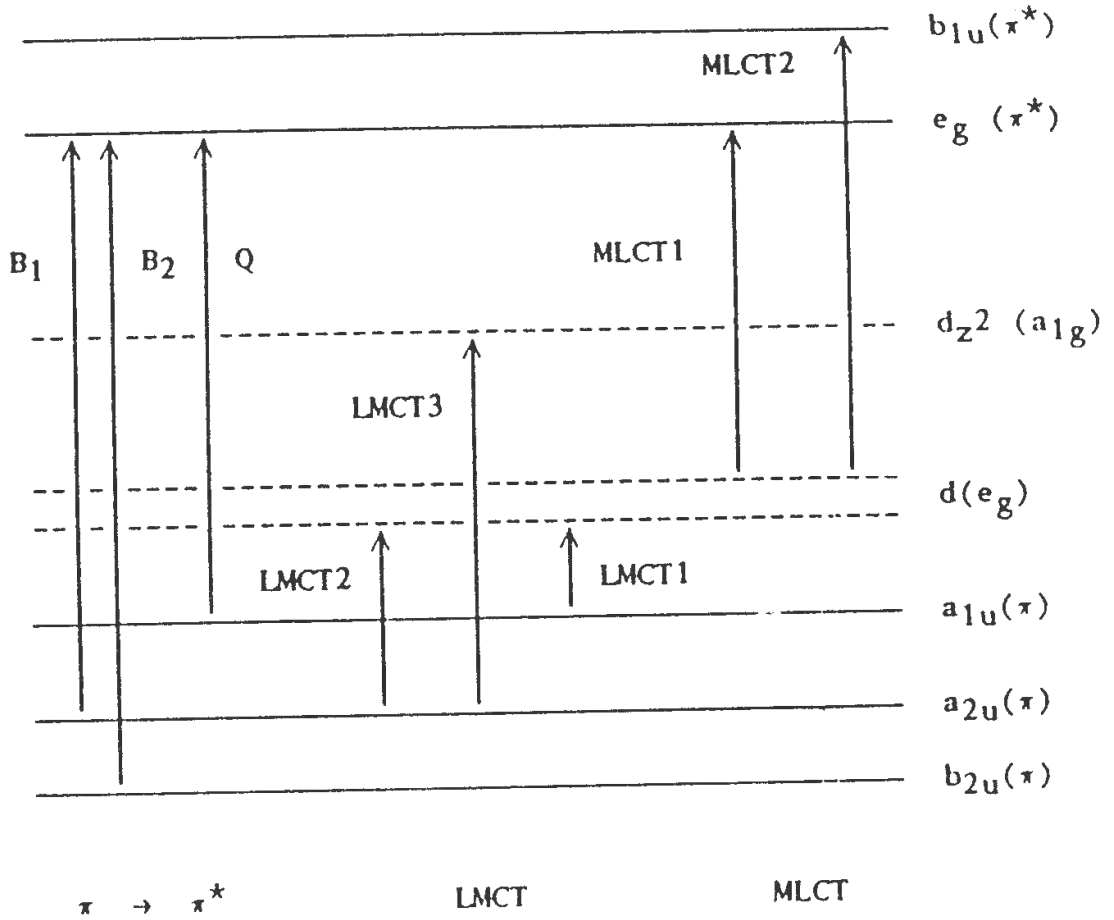
### 1.3 FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Metalftalosiyanınlar (MPcs) olağanüstü çok yönlü olmalarına katkısı olan çok sayıda karakteristik özelliklere sahiptirler. Bunlar onların şiddetli renk, redoks aktiflik, yüksek termal kararlılık ve toksik olmama gibi özellikleri ihtiva eder. Gerçek ve potansiyel uygulamaları fotoiletkenlik yüzeyleri, optikal bilgi depolama aracı, elektrokromik aletler, endüstri için analitikal(sensör) aletleri, çevresel ve medikal uygulamalar, moleküler metaller, piller, elektrokatalitik, fotokatalitik prosesler, solar enerji dönüşümü ve kimyasal materyallerin üretimi dâhil bir çok uygulamayı içerir [25,26,27,28].

Uygulamaların çoğu ciddi olarak MPc türlerinin redoks özelliklerine dayanır. Pc ünitesi bir 18  $\pi$  elektron aromatik sistem dir ki onun genel oksidasyon halı iki negatif yük taşır. Bu Pc(-2) olarak gösterilir. Bu unite indirgenme veya yükseltgenmeye yeteneklidir. Böylece bir veya iki elektron ile yükseltgenme Pc(-1)

ve Pc(0) verirken, bir ile dört elektron ile indirgenmesiyle Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) oluşturur. Merkez metal iyonu genel elektrokimyasal rejimdeki bir redoks proses yeteneğinde olmayabilir veya Pc halka prosesine nisbeten potansiyellerde indirgenmeye ve yükselgenmeye uğrayan bir geçiş elementi olabilir [26].

Çoğu MPc sistemleri bir veya iki aksiyal ligand bağlar; böyle bağlanma gözlenen redoks aktivitesine başlıca bir etkiye sahip olabilir. Böyle türler burada LMPc veya L<sub>2</sub>MPc gösterilirse, burada L'nin yeri M'nin ilerisi merkez metal atomu M ye L aksiyal bağlanmayı belirtir [26]. Metalloftalosiyaninler nokta grubu D<sub>4h</sub> ya aittirler. MPc'nin elektronik yapısı Gouterman ve çalışma grubu tarafından tarif edilmiştir [29].(Şekil 1.18)



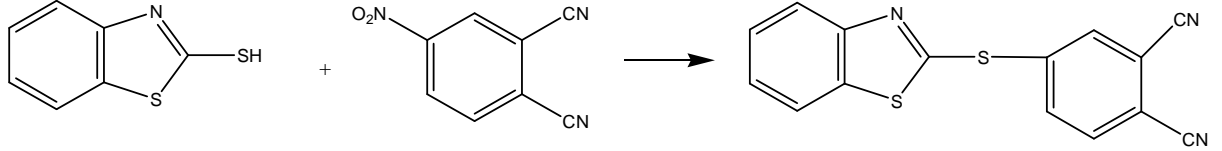
Şekil 1.18. Ftalosiyanin elektrokimyasal geçişleri

## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma da kullanılan kimyasal maddeler; merk, fluka, acros ve J.T.Baker firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan bazı kimyasal maddeler şunlardır: 4-nitroftalonitril, dimetilformamid (DMF), dimetilsulfoksit (DMSO), metanol, etanol, benzo [d] tiyazol-2 tiyol, hekzanol, kloroform (CHCl<sub>3</sub>), sodyum sülfat, sodyum bikarbonat, kalsiyum klorür ve bazı iki değerlikli metal tuzları. Çalışmada kullanılan çözücülerin saflaştırılması ve kurutulması bilinen metotlarla gerçekleştirilmiştir [30].

Çalışmada sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin erime noktaları: Elektro Termal 9100 dijital erime noktası tayin cihazı ile tayin edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında FT-IR, UV/VIS, elemental ve NMR cihazlarından yararlanılmıştır. UV spektrumları Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarındaki Shimadzu UV 160 A spektrofotometresi ile alınmıştır. Yeni bileşiklerin IR spektrumları Hacettepe Üniversitesi'nde alınmıştır. NMR spektrumları için ise Hacettepe ve Orta Doğu Teknik Üniversitelerinde alınmıştır.

## 2.1 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril (1)



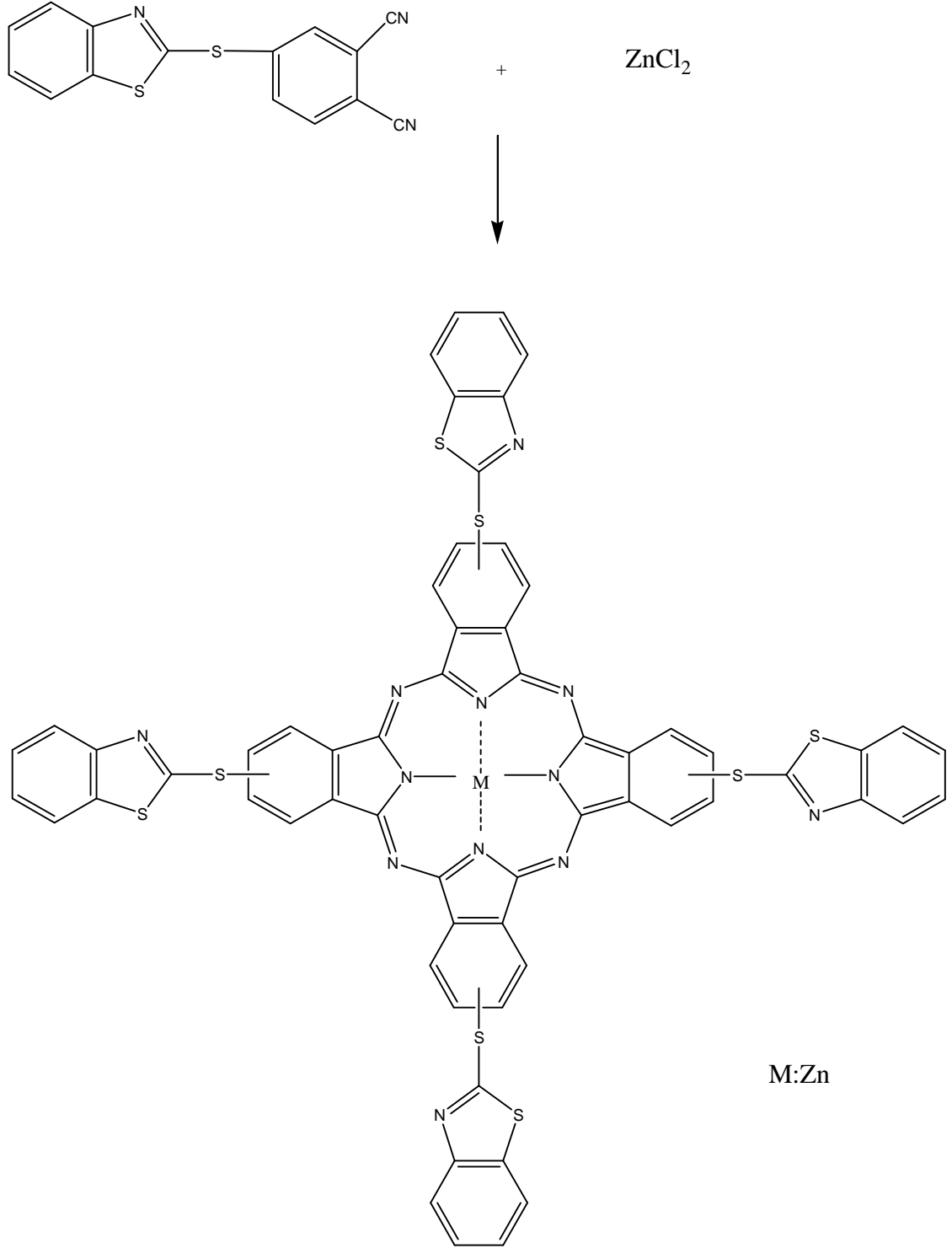
Şekil 2.19. 4-(benzo [d]tiyazol–2-iltiyo) ftalonitril

1.73g (0.01mol) 4-nitroftalonitril azot altında 30 ml dimetilformamid çözüldükten sonra üzerine 1.67 g (0,01mol) benzo[d]tiyazol-2 tiyol ilave edildi. 15 dakika karıştırıldıktan sonra 5.52 g (0.01 mol) susuz potasyum karbonat iki saat içinde porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve azot atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Sonra reaksiyon durduruldu ve karışım su-buz üzerine dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelek filtre edildi, nötralliğe kadar saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün etanolde kristallendirildi. Bileşiğe ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve IR spektrumları ise ektedir.

$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$  MA: 293.37 g/mol, Verim: 1.8g (61.4 %). EN: 152-153°C 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril bileşiğine ait elemental analiz sonuçları;

Hesaplanan:	C: 61.41	H: 2.41	N: 14.32	S: 21.86
Bulunan :	C: 61.35	H: 2.35	N: 14.15	S: 21.60

## 2.2 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyanimato] Çinko(II) (2)



Şekil 2.20. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyanimato] Çinko(II)

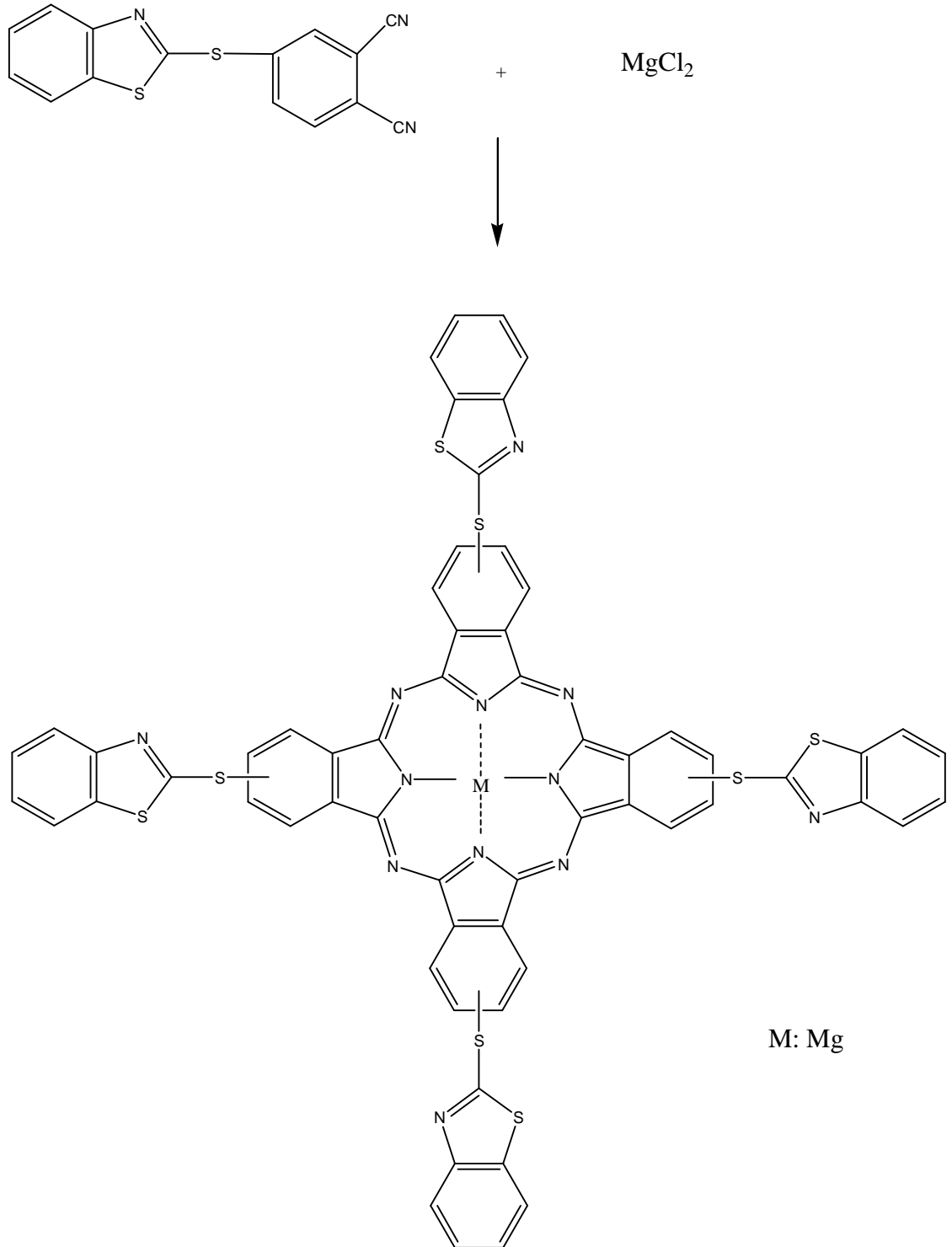
0.146g, (0.0005 mol) 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitrile ve 0.017 g  $ZnCl_2$  azot altında ve DBU varlığında 1.8 ml 1-hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Karışım  $160^{\circ}C$ 'de 24 saat rufleks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ürün etanol ile çöktürülerek soğuk ve sıcak etanol ve methanol çözücüleri ile yıkandı. Daha sonra koyu yeşil renkli ürün kolon kromatografisi ile (silikajel, 4:1 /  $CHCl_3$  : EtOH) saflaştırıldı. Ürün  $CHCl_3$ , DMF ve DMSO'de çözünmektedir.  $C_{60}H_{28}N_{12}S_8Zn$  MA: 1238.8 g/mol. Verim: 0,055 (% 35,5).

Bileşiğe ait spektrumları ektedir. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanimato] Çinko(II) bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hesaplanan:	C: 58.17	H: 2.38	N: 13.57	S: 20.71
Bulunan :	C: 58.11	H: 2.40	N: 13.60	S: 20.69



### 2.3 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyanimato] Magnezyum(II) (3)



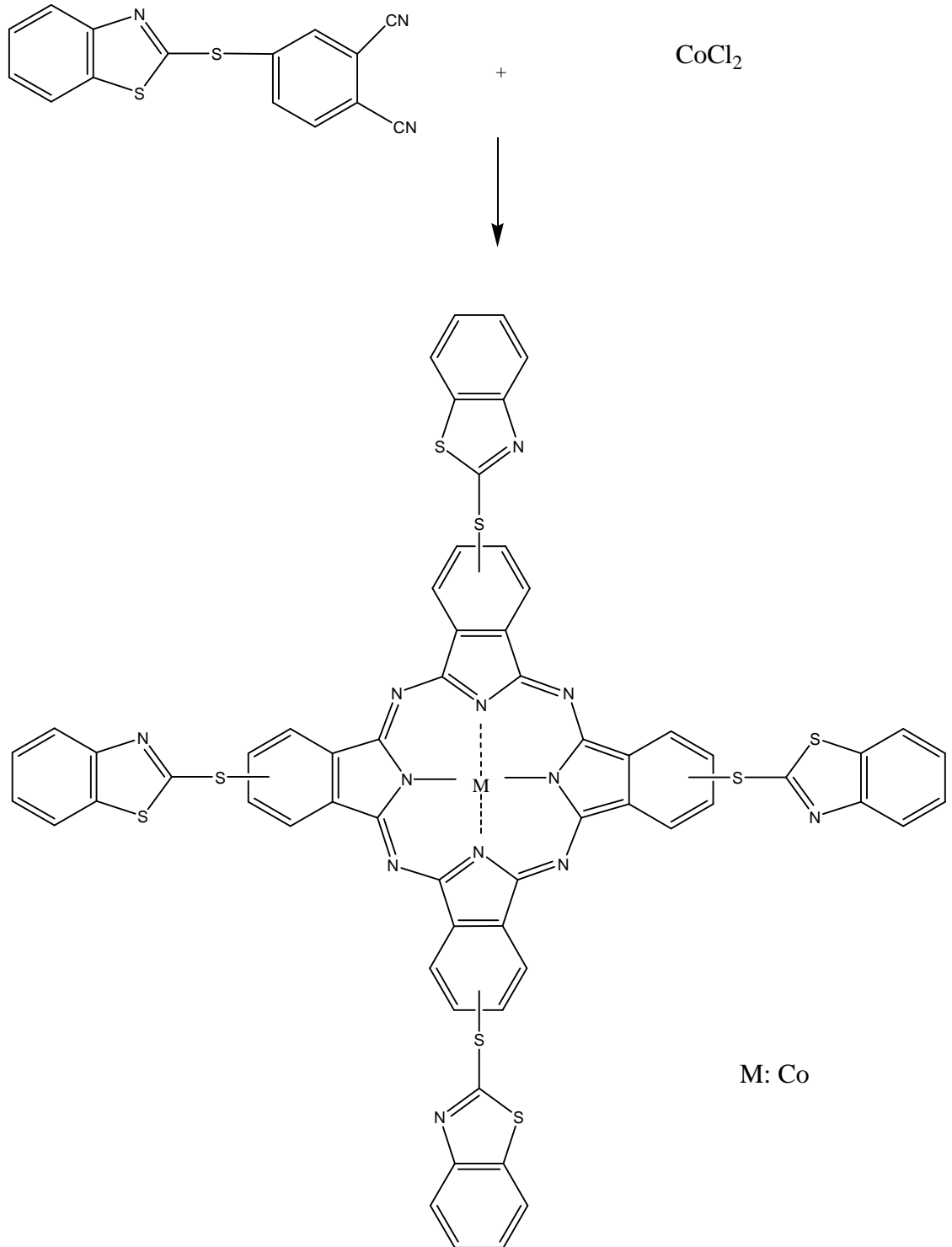
Şekil 2.21. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyanimato] Magnezyum(II)

0.146g, (0.0005 mol) 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril ve 0.026 g  $MgCl_2$  azot altında ve DBU varlığında 1.8 ml 1-hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Karışım 160 °C de 24 saat rufleks edildi. Sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ürün etanol ile çöktürülerek soğuk ve sıcak etanol ve methanol çözücüleri ile yıkandı.Daha sonra koyu yeşil rekli ürün kolon kromatografisi ile (silikajel, 5:1 /  $CHCl_3$  : EtOH) saflaştırıldı. Ürün  $CHCl_3$ , DMF ve DMSO de çözünmektedir. $C_{60}H_{28}N_{12}S_8Mg$  MA: 1197.7 g/mol. Verim: 0,057 ( % 38 ).

Bileşiğe ait spektrumlar ektedir. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanimato] Magnezyum(II) bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hesaplanan:	C: 60.17	H: 2.36	N: 14.03	S: 21.42
Bulunan :	C: 60.13	H: 2.38	N: 14.07	S: 21.37

**2.4 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyanimato] Kobalt (II) (4)**



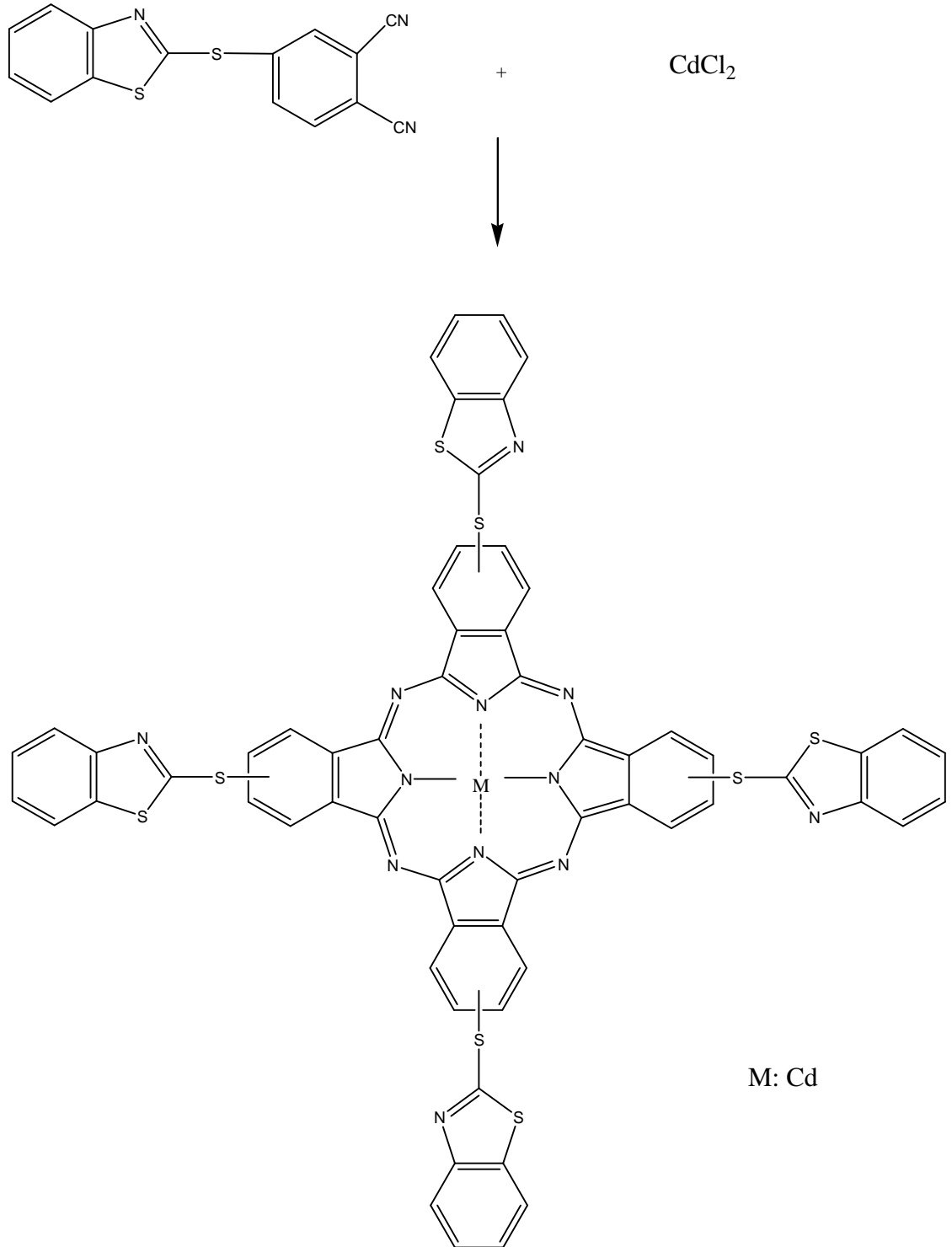
Şekil 2.22. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyanimato] Kobalt (II)

0.146g, (0.0005 mol) 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril ve 0.017 g CoCl<sub>2</sub> azot altında ve DBU varlığında 1.8 ml 1-hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Karışım 160 °C de 21 saat rufleks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ürün etanol ile çöktürülerek soğuk ve sıcak etanol ve methanol çözücüleri ile yıkandı. Ekstraksiyon ile saflaştırıldı. Ürün CHCl<sub>3</sub>, DMF ve DMSO de çözünmektedir. C<sub>60</sub>H<sub>28</sub>N<sub>12</sub>S<sub>8</sub>Co MA: 1232.4 g/mol. Verim : 0,045g ( % 29 )  
Bileşiğe ait spektrumları ektedir. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanimato] kobalt (II) bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hesaplanan: C: 58.47      H: 2.29      N: 13.64      S: 20.81

Bulunan : C: 58.44      H: 2.32      N: 13.61      S: 20.85

**2.5 Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanimato] Kadmiyum (II) (5)**



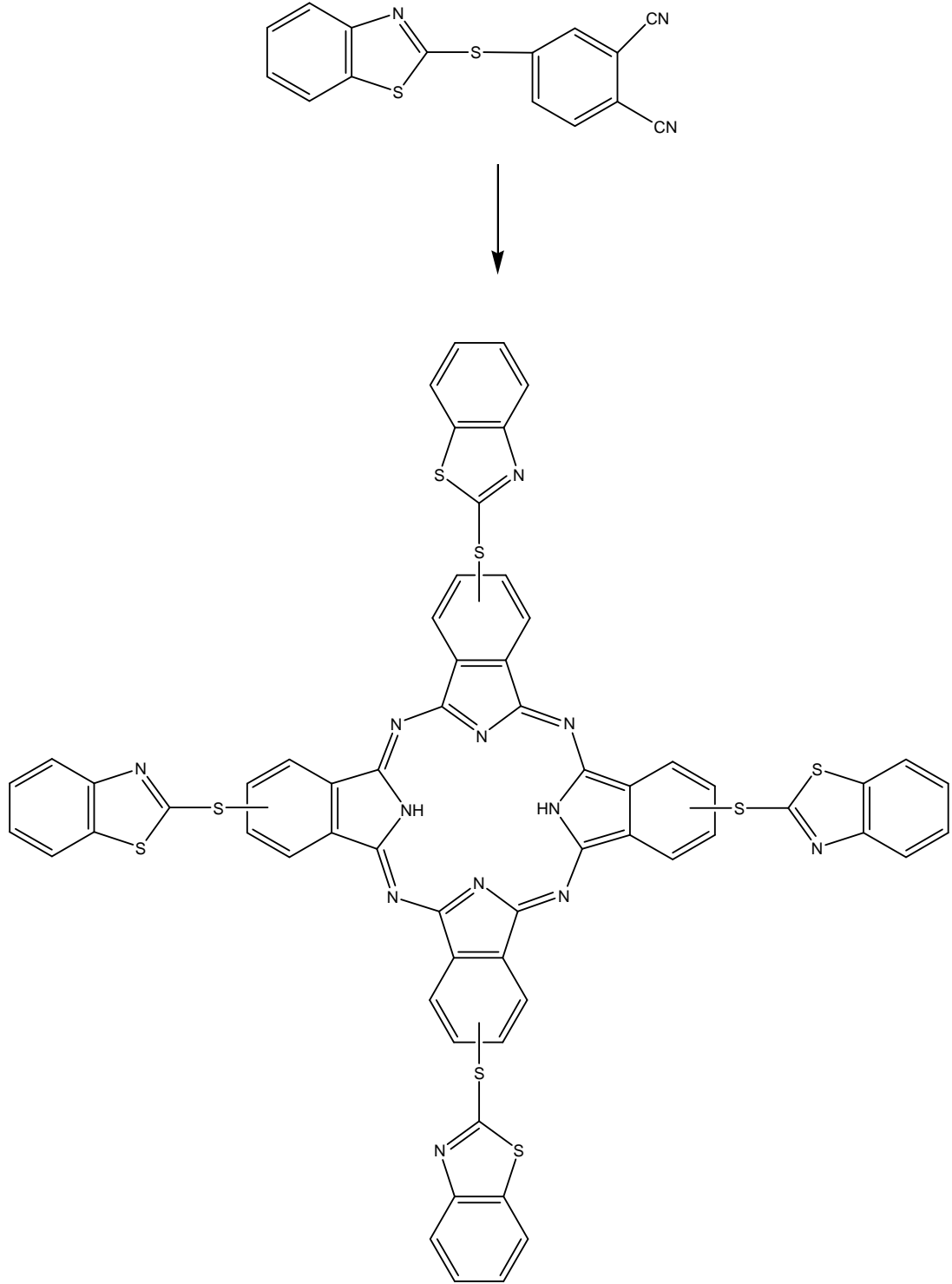
Şekil 2.23. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanimato] Kadmiyum (II)

0.146g, (0.0005 mol) 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril ve 0.025 g CdCl<sub>2</sub> azot altında 1.8 ml 1-hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Karışım 160 °C de 24 saat rufleks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ürün etanol ile çöktürülerek soğuk ve sıcak etanol ve methanol çözücüleri ile yıkandı. Ekstraksiyon ile saflaştırıldı. Ürün CHCl<sub>3</sub>, DMF ve DMSO de çözünmektedir. C<sub>60</sub>H<sub>28</sub>N<sub>12</sub>S<sub>8</sub>Cd MA: 1285.8 g/mol. Verim : 0,042g ( % 26 ).

Bileşiğe ait spektrumları ektedir. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyanimato] Kadmiyum(II) bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hesaplanan:	C: 56.04	H: 2.19	N: 13.07	S: 19.95
Bulunan :	C: 55.97	H: 2.21	N: 13.19	S: 20.01

**Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyenin (6)**



Şekil 2.24. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyenin

0.146g, (0.0005 mol) 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril ve az miktarda üre ilave edilerek azot altında 1.8 ml 1-hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Karışım 160°C de 65 saat rufleks edildi. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ürün etanol, aseton ve kloroform çözücüleri ile yıkandı. Ürün DMF ve DMSO de çözünmektedir  $C_{60}H_{30}N_{12}S_8$  MA: 1175.5 g/mol. Verim : 0,036g ( %24,5).

V-Vis (DMF)  $\lambda_{max}$  (nm):682, 644 ve 280. Bileşiğe ait spektrumları ektedir. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo)] ftalosiyenin bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hesaplanan:	C: 61.31	H: 2.57	N: 14.30	S: 21.82
Bulunan:	C: 61.26	H: 2.51	N: 14.33	S: 21.75



### 3. BULGULAR

#### 3.1. 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril (1)

Bu bileşiğe ait IR spektrumunda  $C \equiv N$  gerilim titreşimleri  $2232 \text{ cm}^{-1}$ de,  $C = C$  gerilme titreşimleri  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e gözlenmiştir. 4 ftalonitril bileşiğinin  $1548 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C-S$  -  $C$  titreşim pikleri  $1426, 996, 753$  ve  $583 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. 4 ftalonitril bileşiğinin  $1548 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $NO_2$  piki kaybolmuştur. Aromatik halkaya ait gerilme titreşimleri  $3025-3090 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir ki buda beklenen yapıyı desteklemektedir.

$^1H$  NMR spektrumunda beklendiği gibi aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar  $7,25-8,05$  ppm aralığında bileşiği ait aromatik protonları göstermektedir. Bu bileşikte alifatik protonlar olmadığından, spektrumda da görülmektedir. Buda beklenen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca  $^{13}C$  NMR spektrumundada bu bileşiğin yapısını teyit etmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları da beklenen yapıya uyumlu görülmektedir.

#### 3.2. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Çinko(II) (2)

Bu bileşiğin eldesi için 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril  $ZnCl_2$  tuzu ile DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün ayırma yöntemi ile saflaştırıldı. Bu bileşiğe ait IR spektrumunda  $C \equiv N$  gerilim titreşimlerinin  $2232 \text{ cm}^{-1}$ de ki piki kaybolmuştur. Bu da bileşiğin ftalosiyanine dönüştüğü dair önemli bir göstergedir. Diğer bantlarda beklendiği gibi kaymalar olmuştur. Bu bileşiğin UV görünür bölge spektrumalrı incelendiğinde ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan Q ve B bandları görülmektedir. Bu bileşiğin kloroform da alınan UV spektrumunda Q bandı  $688, 621$  ve B bandı  $360 \text{ nm}$  de gözlenmiştir.  $^1H$  NMR spektrumu ise aromatik bölgede geniş bant olarak gözlenmiştir.

### **3.3. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Magnezyum(II) (3)**

Bu bileşimin sentezi için 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril  $MgCl_2$  tuzu ile DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokularak iyi verimle elde edildi. Oluşan ürün saflaştırıldı. Bu bileşiğe ait IR spektrumunda  $C \equiv N$  gerilim titreşimlerinin  $2232\text{ cm}^{-1}$  de ki piki kaybolmuştur. Bu da bileşimin ftalosiyanine dönüştüğü dair önemli bir göstergedir. Bağlanan metale bağlı olarak bantlarda beklendiği gibi kaymalar olmuştur. Bu bileşimin UV spektrumları incelendiğinde ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan Q ve B bandları yapıyı desteklemektedir. Bu bileşimin kloroform da alınan UV spektrumunda Q bandı 692, 624 ve B bandı 365 nm de gözlenmiştir.  $^1H$  NMR spektrumu ise aromatik bölgede geniş bant olarak gözlenmiştir

### **3.4. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Kobalt (II) Eldesi (4)**

Bu bileşimin eldesi için 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril  $CoCl_2$  tuzu ile DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokularak elde edildi. İyi verimle oluşan ürün saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı. Bu bileşimin UV spektrumları incelendiğinde ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan Q ve B bantları yapıyı desteklemektedir. Bu da bileşimin ftalosiyanine dönüştüğüne dair önemli bir göstergedir. Bu bileşimin kloroform da alınan UV spektrumunda Q bandı 669 nm de gözlenmiştir.

### **3.5. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) Ftalosiyenin] Kadmiyum (II) Eldesi (5)**

Bu bileşimin sentezlenmesi için 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalonitril  $CdCl_2$  tuzu ile DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokularak elde edildi. İyi verimle oluşan ürün kristallendirme, süzme ve ekstraksiyon gibi saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı. Bu bileşimin UV spektrumları incelendiğinde ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan Q ve B bantları yapıyı desteklemektedir. Bu bileşimin DMF de alınan UV spektrumunda Q bandı 685 – 647 nm de gözlenmiştir. Bu da bileşimin ftalosiyanine dönüştüğü dair önemli bir göstergedir.

### 3.6. Tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) Ftalosiyenin (6)

Bu bileşimin sentezlenmesi için 4-(benzo [d]tiyazol-2-iltiy) ftalonitril DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokularak elde edildi. İyi verimle oluşan ürün kristallendirme, süzme ve ekstraksiyon gibi saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı. Bu bileşimin UV spektrumları incelendiğinde ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan Q ve B bantları yapıyı desteklemektedir. Bu bileşimin DMF de alınan UV spektrumunda Q bandı 682–644 nm de gözlenmiştir. Bu da bileşimin ftalosiyanine dönüştüğü dair önemli bir göstergedir.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada öncelikle başlangıç maddesi olarak 4- (benzo [d] tiyazol – 2- iltiyo) ftalonitril sentezlendi. Bu ftalonitril türevinin sentezi kuru dimetil formamid ortamında ve potasyum karbonat varlığında azot altında gerçekleştirildi. Bileşğin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik veriler beklenen yapıyı teyid etmektedir. Daha sonra bu yeni ftalonitril türevinin yeni tip ftalosiyonin bileşiklerini sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Yeni ftalosiyonin bileşikleri bu ftalonitrilin siklotetramerizasyon ile metalli ve metallsiz ftalosiyonin bileşikleri elde edilmiştir. Bu amaç için sırayla  $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CdCl_2$  ile reaksiyona sokularak metalli tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyonin] çinko(II) (2), tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyonin] magnezyum(II) (3), tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyonin] kobalt (II) (4) ve tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyonin] kadmiyum (II) (5) ftalosiyoninler sentezlenmiştir. Bu metalli ftalosiyonin bileşikleri nispeten iyi verim ile elde edilmiştir. Makrosiklik bileşiklerde metallerin template etkisinin olduğu fikrini kuvvetlendirmektedir. Aynı şekilde bu ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu ile metallsiz tetra [(benzo [d]tiyazol-2-iltiyo) ftalosiyonin] elde edilmiştir. Ancak bu metalli ftalosiyoninlere göre daha az verimle elde edilmiştir.

Özellikle bu ftalosiyonin bileşikleri oluşurken başlangıç maddesinde mevcut olan IR spektrumunda  $2232\text{ cm}^{-1}$  deki  $C \equiv N$  gerilim titreşimleri piki tamamen kaybolmuştur. Bu durum ftalosiyonin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca ftalosiyonin bileşikleri UV görünür bölgede karakteristik Q ve B bandlarına sahip olan bileşiklerdir ve bileşiklerin metal bağlanmasına bağlı olarak Q bandında tek ve keskin pik olarak gözlenirken metallsiz ftalosiyonin durumunda bu keskin pikin yarıma olarak ortaya çıktığı gözlenmektedir.

Sentezlenen ftalosiyonin bileşiklerinin UV bandları incelendiğinde (2 ) bileşğin Q ve B bandları ( 688, 621 ve 360 nm), (3) bileşğinin Q ve B (692, 624 ve 365 nm ), (4) bileşğinin Q bandı 669 nm de, (5) Bileşğinin Q bandı( 685- 647 nm ) de ve 6 bileşğinin Q ve B bandları ise (682- 644 nm ve 280nm ) de gözlenmiştir. Bu durum beklenen yapıları desteklemek açısından önemli göstergeleri oluşturmaktadır. Ftalonitril türevi ve ftalosiyonin bileşiklerinin  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektrumları ile elemental analiz sonuçları da bu yapıları desteklemektedir.

Sonuç olarak; Yüksek lisans çalışması olarak literatüre yeni ftalonitril türevi ve metalli ve metalsiz ftalosiyenin bileşikleri kazandırılmıştır.

## 5. KAYNAKLAR

1. Leznoff C.C., Lever A.B.P., "Phthalocyanines properties and Application," Vols. 1-4, Weinheim: VCH; (1989-1996).
2. Ribeiro, A. O., Tomé, J. P.C., Neves, M. G. P.M.S., Tomé, A. C., Cavaleiro, J. A.S., Iamamoto, Y., and Torres, T., "[1,2,3,4-Tetrakis ( $\alpha/\beta$ -d-galactopyranos-6-yl) phthalocyaninato] zinc(II): a water-soluble phthalocyanine" *Tetrahedron Letters* 47: 9177-9180 (2006).
3. Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K., Bekaroğlu, Ö., "Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine" *Polyhedron*, 25: 737- 746 (2006).
4. Kim, K. N., Choi, C. S., and Kay, K.- Y., "A novel phthalocyanine with two axial fullerene substituents" *Tetrahedron Letters*, 46: 6791- 6795 (2005).
5. Vohrle, D., " Polym square planar metal chelats for science and industry. Synthesis, properties and applications" *Adv. Polym. Sci.*, 50: 45- 134 (1983).
6. Akdemir, N., Açar, E., Şaşmaz, S., Gümrukçüoğlu, İ. E., Çelebi, T., "Synthesis and properties of 1,4-bis[N-(2-tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-diazacyclohexane bridged network polymeric phthalocyanines" *Dyes and Pigments*, 69: 1-6 (2006).
7. Lee, P. P. S., Lo, P. -C., Chan, E. Y. M., Fong, W. - P., Ko, W.- H., and Ng, D. K.P., "Synthesis and in vitro photodynamic activity of novel galactose-containing phthalocyanines" *Tetrahedron Letters*, 46: 1551- 1554 (2005)
8. Donders, C. A., Liu, S.-X., Loosli, C., Sanguinet, L., Neels, A., and Decurtins, S., "Synthesis of tetrathiafulvalene-annulated phthalocyanines." *Tetrahedron*, 62: 3543- 3549 (2006).
9. Deibel, C., Janssen, D., Heremans, P., De Cupere, V., Geerts, Y., Benkhedir, M.L., and Adriaenssens, G.J., "Charge transport properties of a metal-free phthalocyanine discotic liquid crystal" *Organic Electronics*, 7: 495-499 ( 2006).
10. Yılmaz, F., Atilla, D., Ahsen, V., "Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers" *Polyhedron*, 23: 1931- 1937 (2006).
11. Dabak, S., Bekaroğlu Ö., "Synthesis of phthalocyanines crosswise – substituted with two alkylsulfanyl and two amino groups" *New j. Chem.* 21: 267-271(1997).
12. Dulog, L. and Gittinger, A. "Macromolocular Chemie" *Macromolocular Chemistry*, 194: 394(1993).

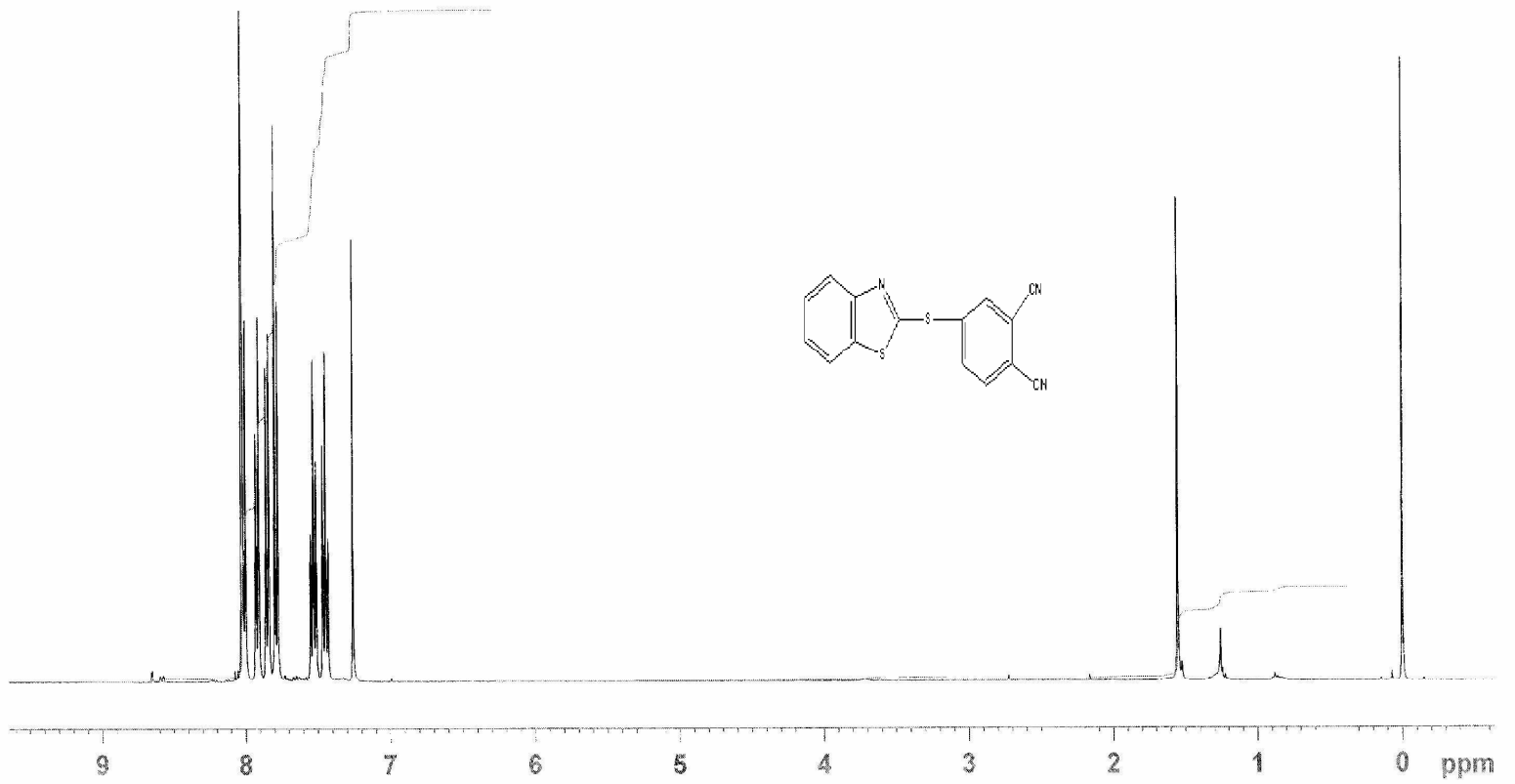
13. Janczak, J., Idemori, Y. M., "Synthesis, crystal structure and characterisation of aquamagnesium phthalocyanine—MgPc(H<sub>2</sub>O). The origin of an intense near-IR absorption of magnesium phthalocyanine known as 'X-phase' " *Polyhedron*, 22: 1167- 1181 (2003).
14. Ağırtaş, M. S., Yıldırım, Ü., and Yılan, A., " Synthesis of new phthalocyanines substituted with four 1H-benzoimidazol-2-ylsulfanyl and 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-ylthioethoxy) groups " *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 10: 117–121 (2006).
15. Sülü, M., Altındal, A., Bekaroğlu, Ö., " Synthesis, characterization and electrical and CO<sub>2</sub> sensing properties of triazine containing three dendritic phthalocyanine " *Synthetic Metal*, 155: 211–221 ( 2005).
16. Zhang, F. L. L., Liu, H., Yan, X., "Infrared spectroscopic characteristics of phthalocyanine in mixed [tetrakis (4-chlorophenyl) porphyrinato] (phthalocyaninato) rare earth double-deckers " *Vibrational spectroscopy* 39: 139-143 (2005).
17. Sarıgül S., Bekaroğlu Ö., "Synthesis and properties of a ( phthalocyaninato) copper (II) complex symmetrically substituted with eight crown ethers" *Chem. Ber.* 122: 291- 292 (1989).
18. Okur, A. İ., Gül, A., Cihan, A., Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with four crown ethers" *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20(10): 1399- 1412 (1990).
19. Gürek, A.G., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Özer., "Synthesis and characterization of a new copper (II) phthalocyaninate substituted with four 15-membered tetraazamacrocycles and its water – soluble pentanuclear complexes." *J. Chem. Soc. Dalton*, 3367 – 3371, (1991).
20. Weber, E., and Vögtle, F., *Top Curr. Chem.*, 98:1 (1981).
21. Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., "Novel crown ether-substituted phthalocyanines " *Dyes and Pigments*, 45: 9- 14 (2000).
22. Lezenhof, C.C., Lever, A.B.P. " Phthalocyanines Properties and Application," VCH, weihelm, Chl, pp. 1-54 ve 133- 289, (1989).
23. Gürek, A. G., "Tetratiya - Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 39–41 (1996).
24. Lui, M. O., Tai C.– H., Wang, W.- Y., Chen, J. – R., Hu, A. T., and Wei, T. – H. J., "Microwave-assisted synthesis and reverse saturable absorption of

phthalocyanines and porphyrins ” *Organometallic Chem.*, 689: 1078- 1084 (2004).

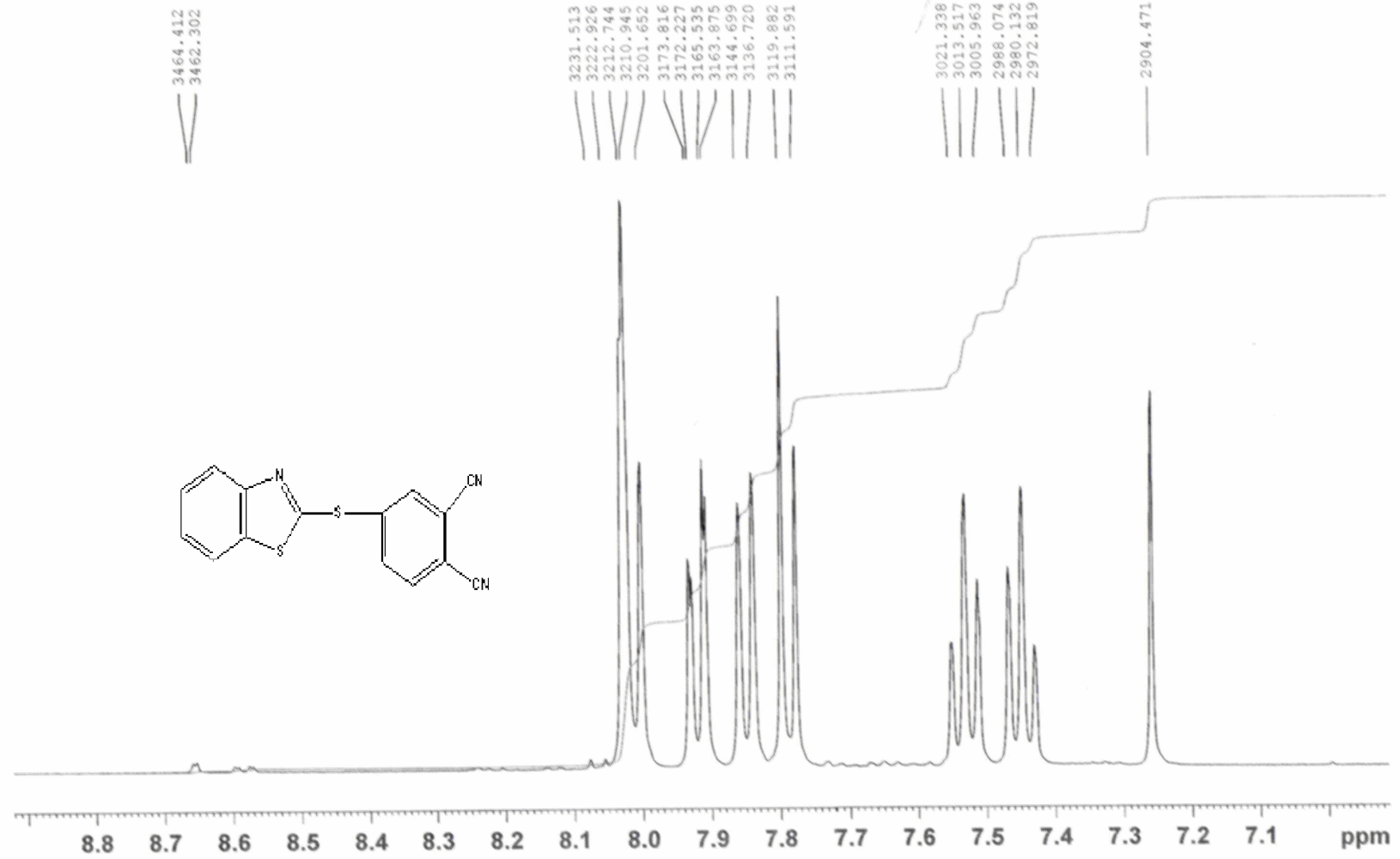
25. Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licoccia, S., Remasswamy, B.S., and Magnell, K., *Am. J. Chem. Soc.*, 103: 6800. (1981).
26. Nyokong, T., Gasyna, Z., and Stillman, M.J., *Inorg. Chem.*, 26: 1087 (1987).
27. Meray, M. E., Louati, A., Simon, J., Giraudeau, A., Grass, M., Malinski, T., and Kadish, K.M., *Inorg. Chem.*, 23: 2606 (1984).
28. Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Menlik, M., Neviv W.A. And Seymour, P., *Pure and Appl. Chem.*, 58: 1467 (1981).
29. Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P., “ Phthalocyanines properties and Application” Volume 3. (1989–1996).
30. Perin, D.D., Armarego, W.L.F., “ Purification of Chemicals ”; Pergaman Pres; Oxford. (1988).



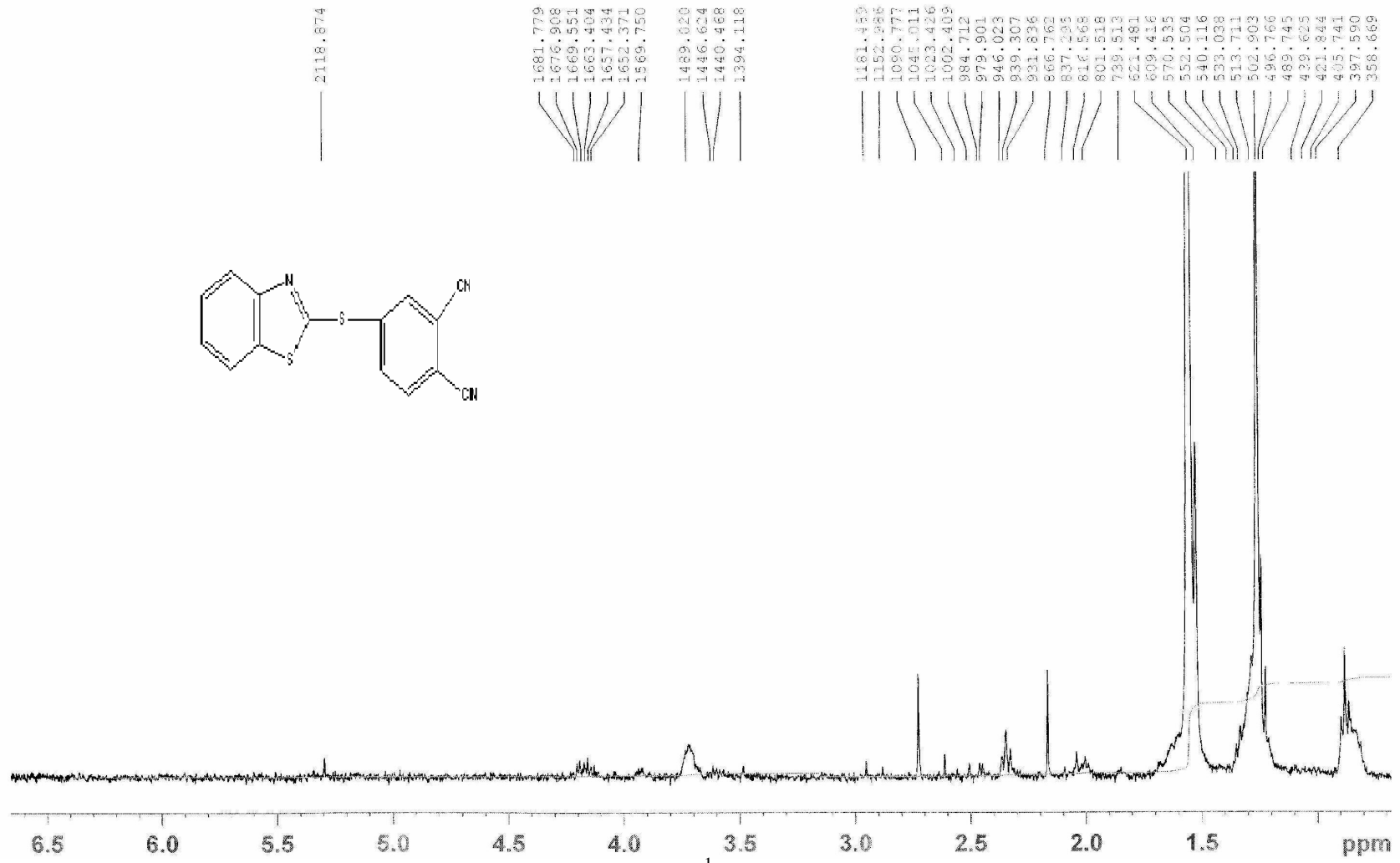
## **6. EKLER**



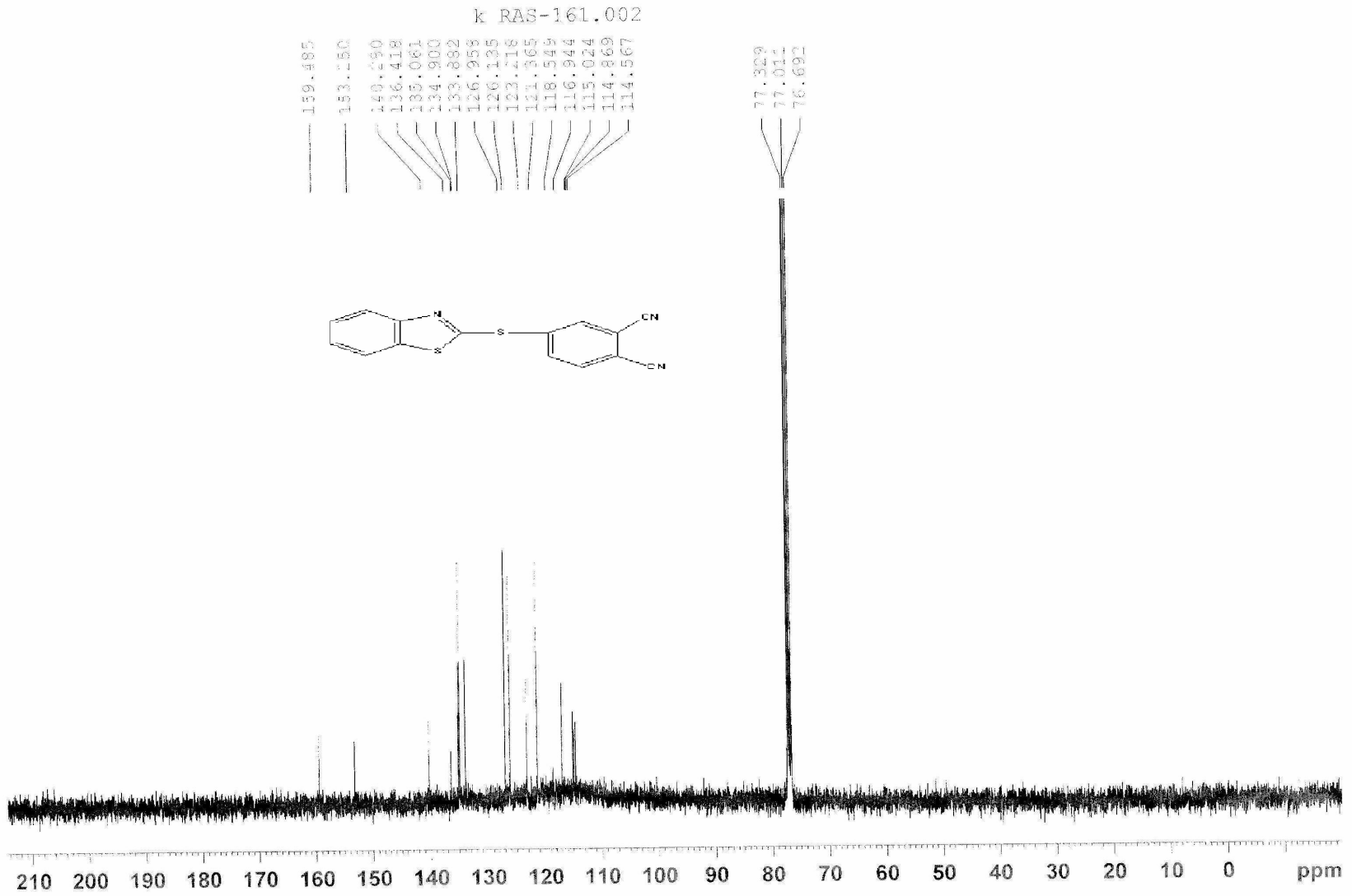
Şekil 6.25. a) 1 Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



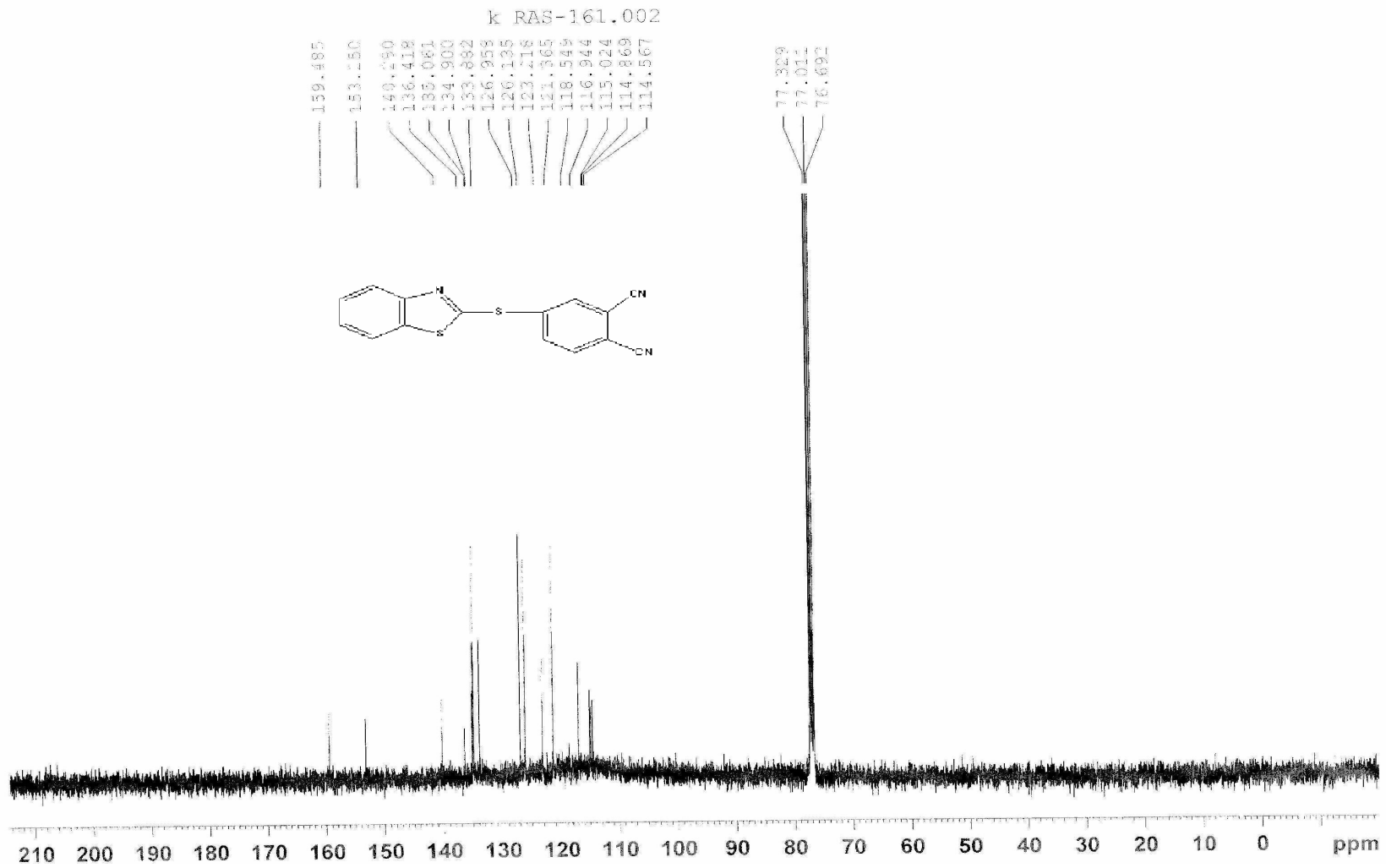
Şekil 6.25. b) 1 Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



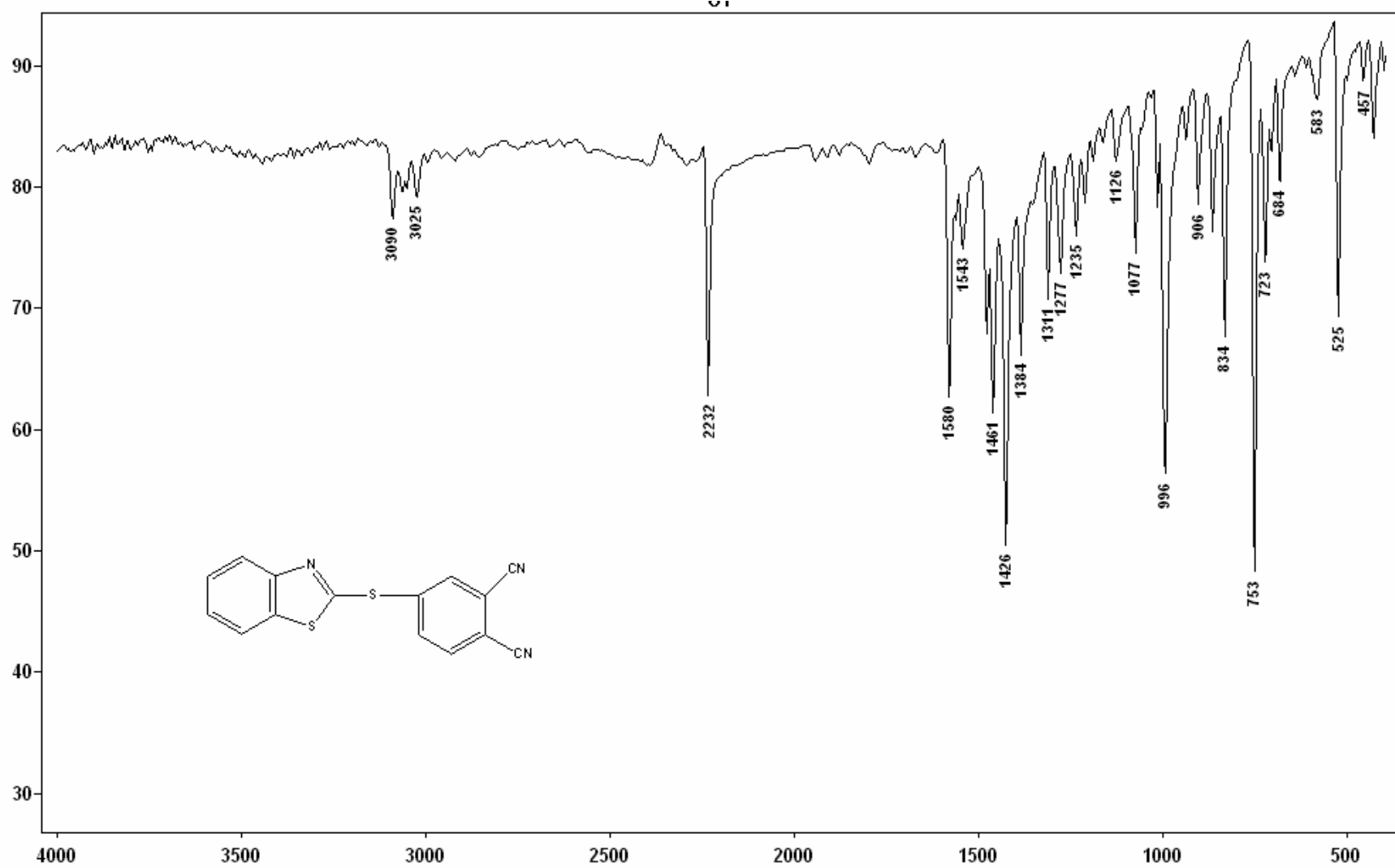
Şekil 6.25. c) 1 Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



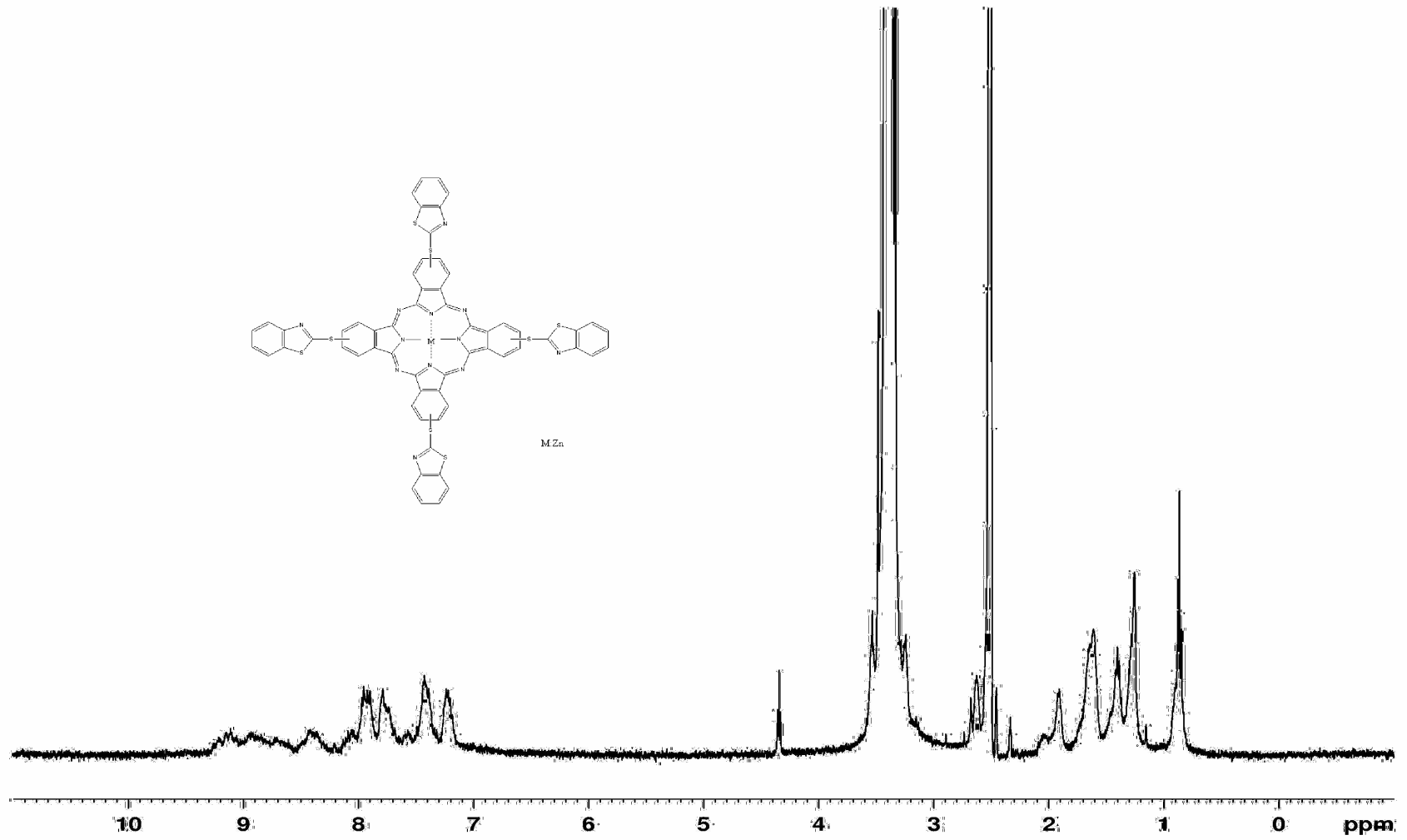
Şekil 6.26. a) 1 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 6. 26. b) 1 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

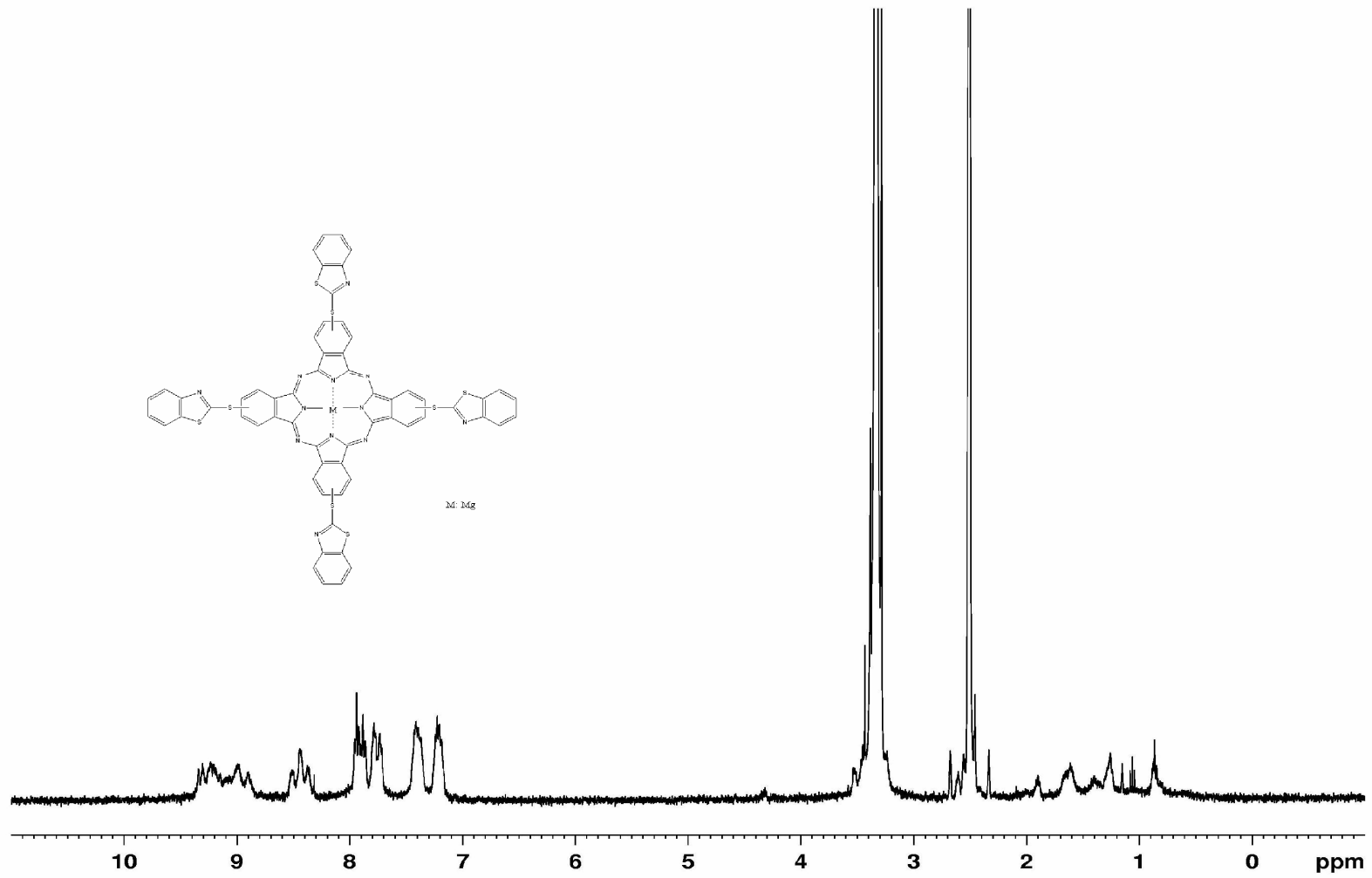


Şekil 6.27. 1 Bileşiğinin IR Spektrumu

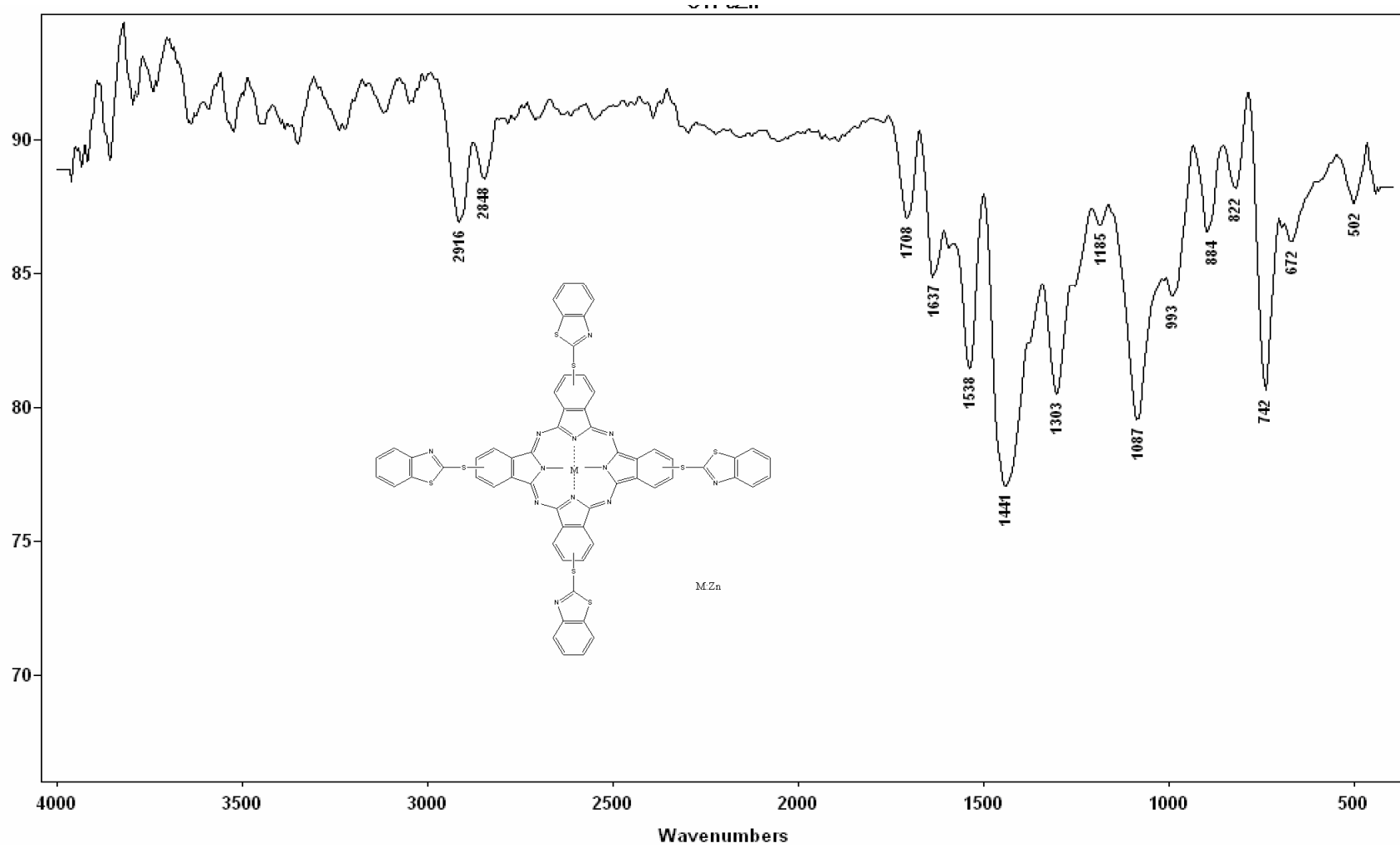


Şekil 6.28. 2 Bileşiğinin H NMR Spektrumu

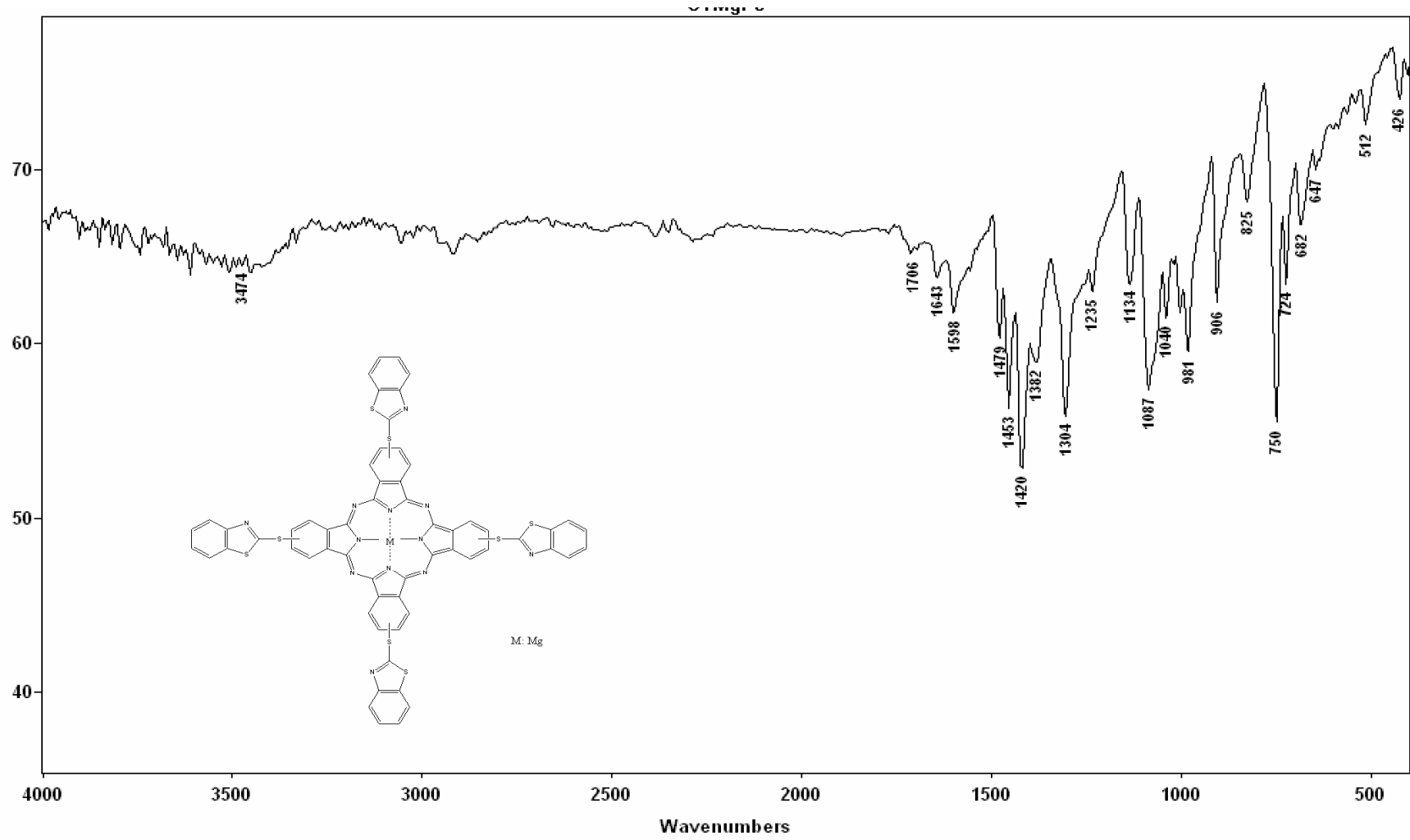




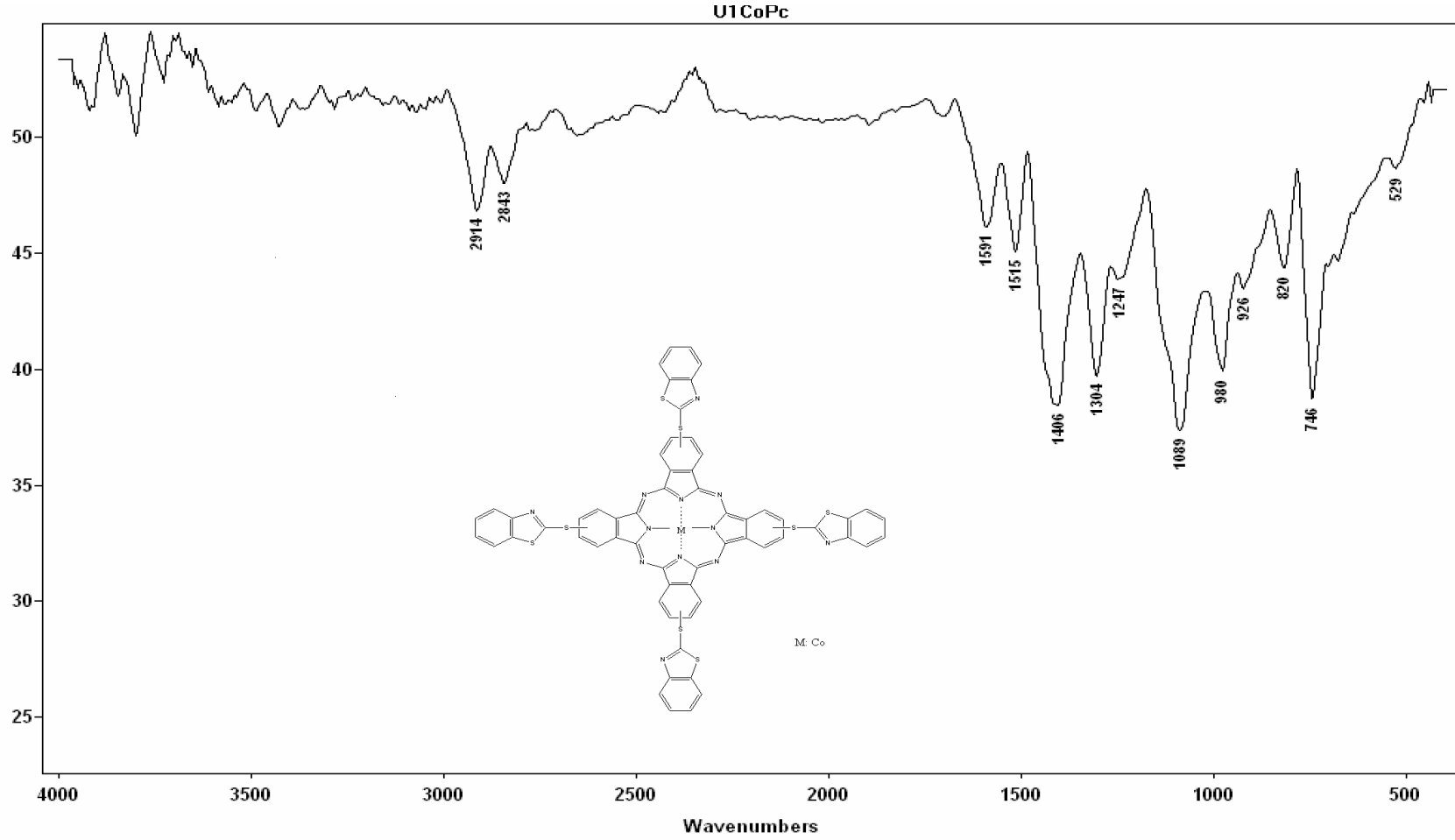
Şekil 6.29. 3 Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



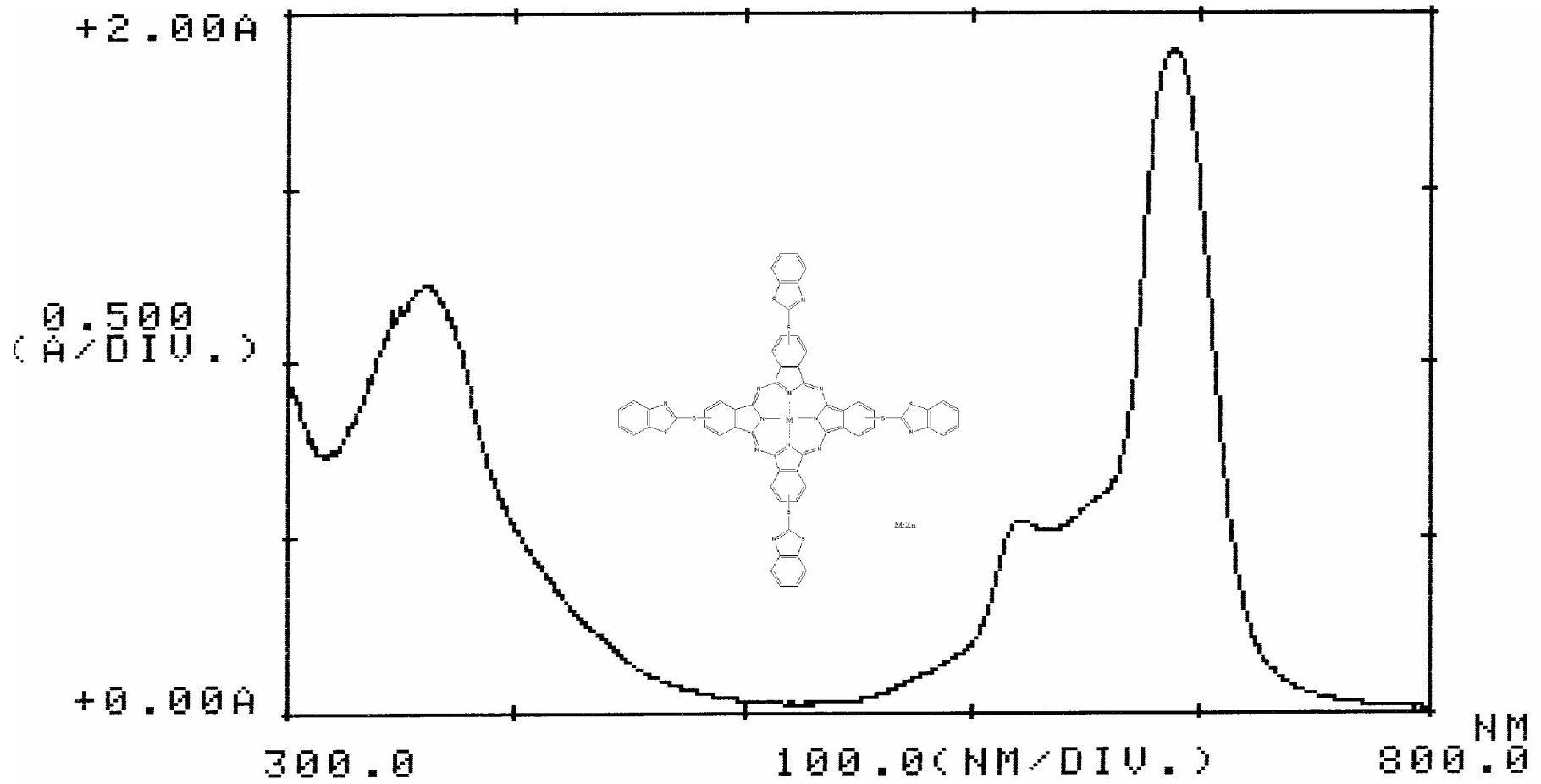
Şekil 6.30. 2 Bileşiminin IR Spektrumu



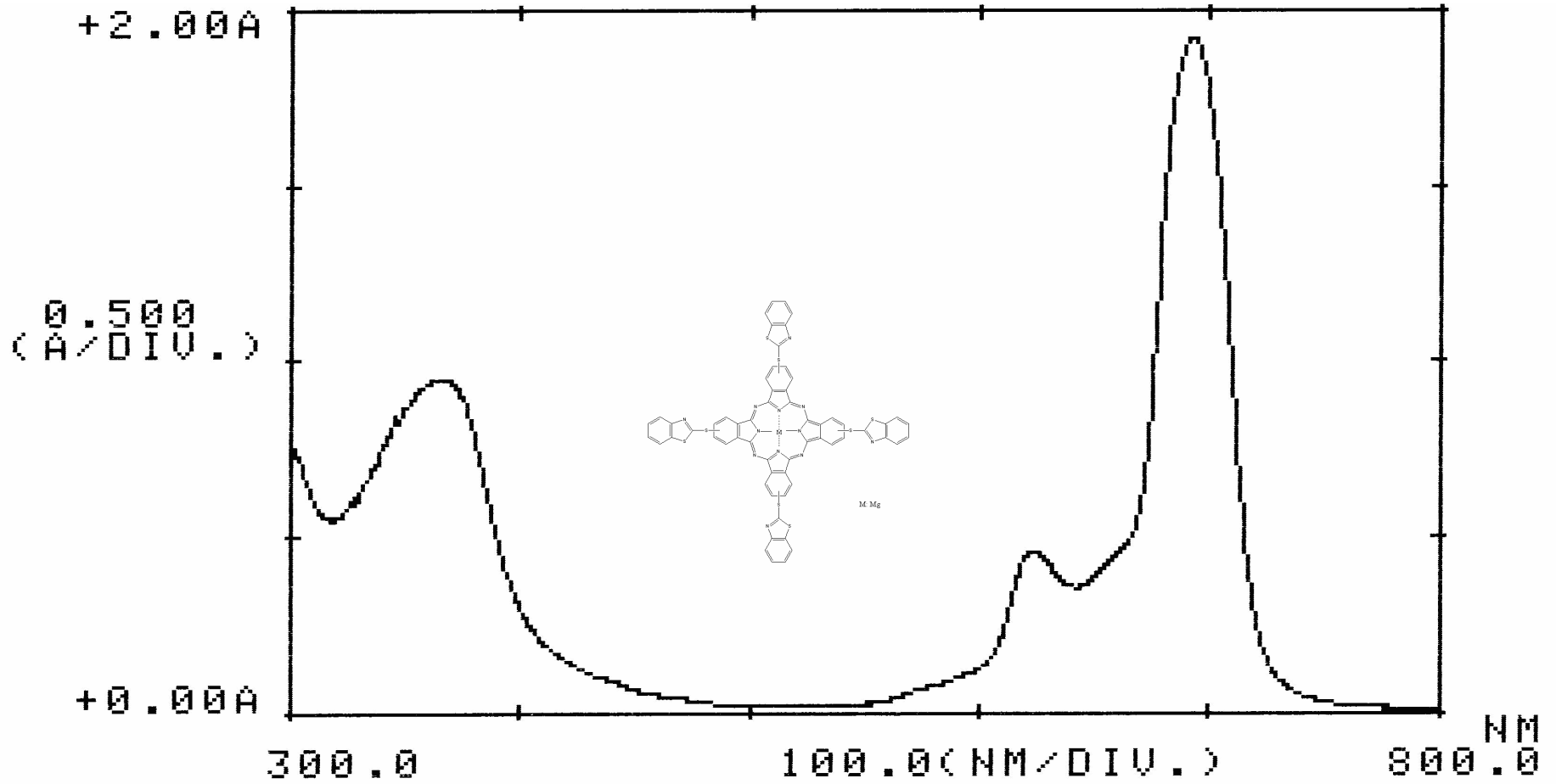
Şekil 6.31. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu



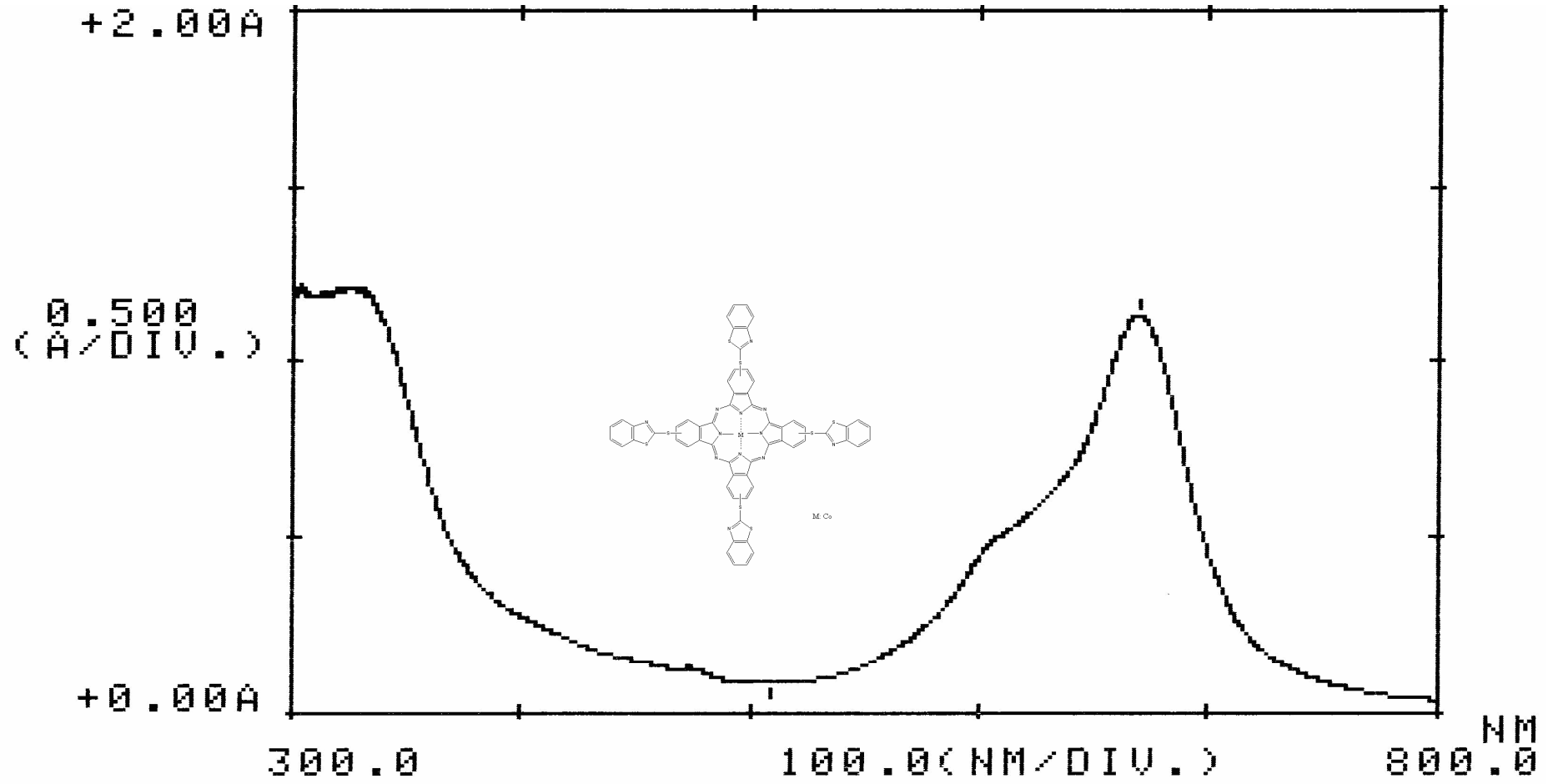
Şekil 6.32. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



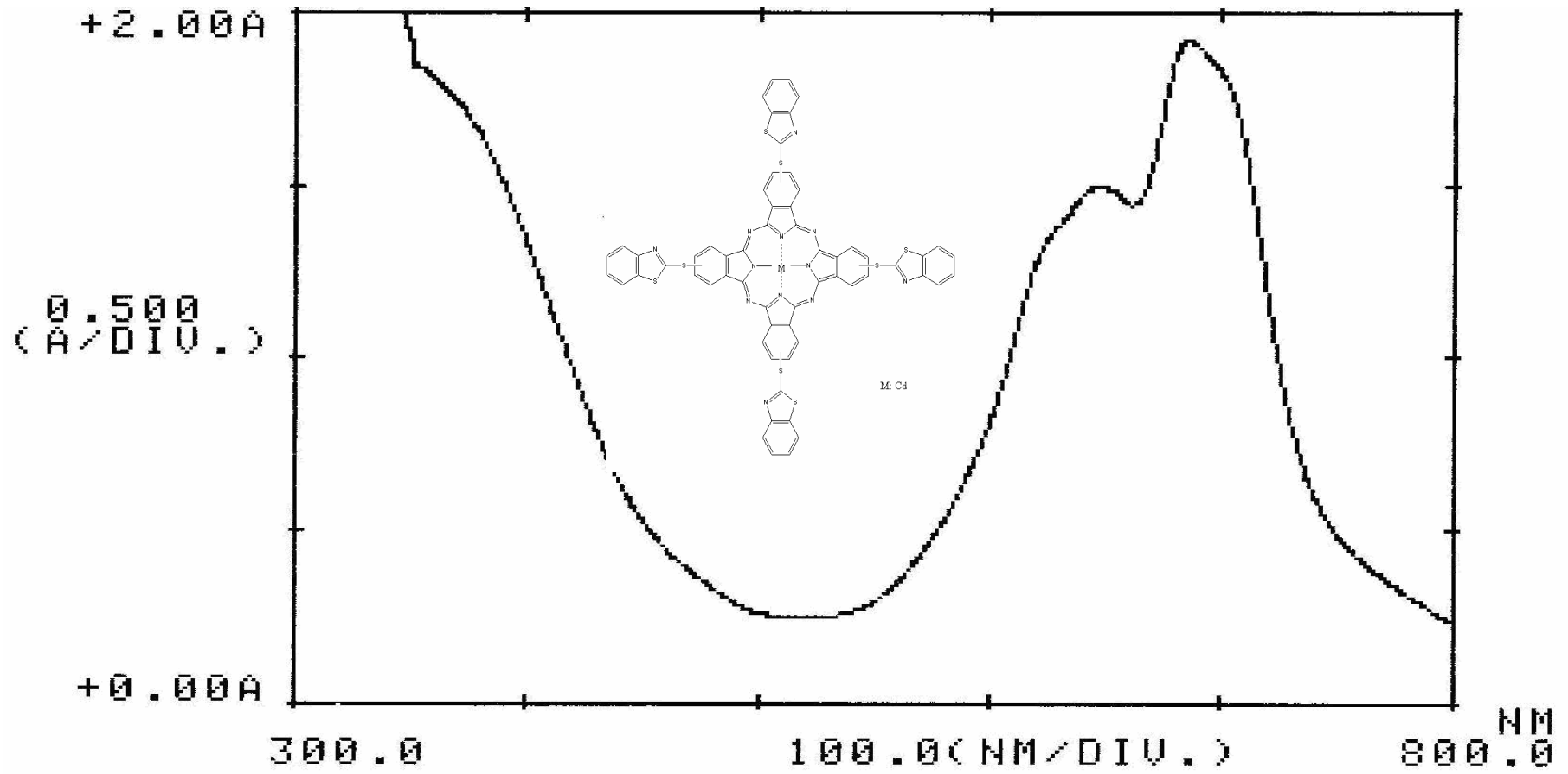
Şekil 6.33. 2 Bileşiğinin UV Spektrumu



Şekil 6.34. 3 Bileşiğinin UV Spektrumu

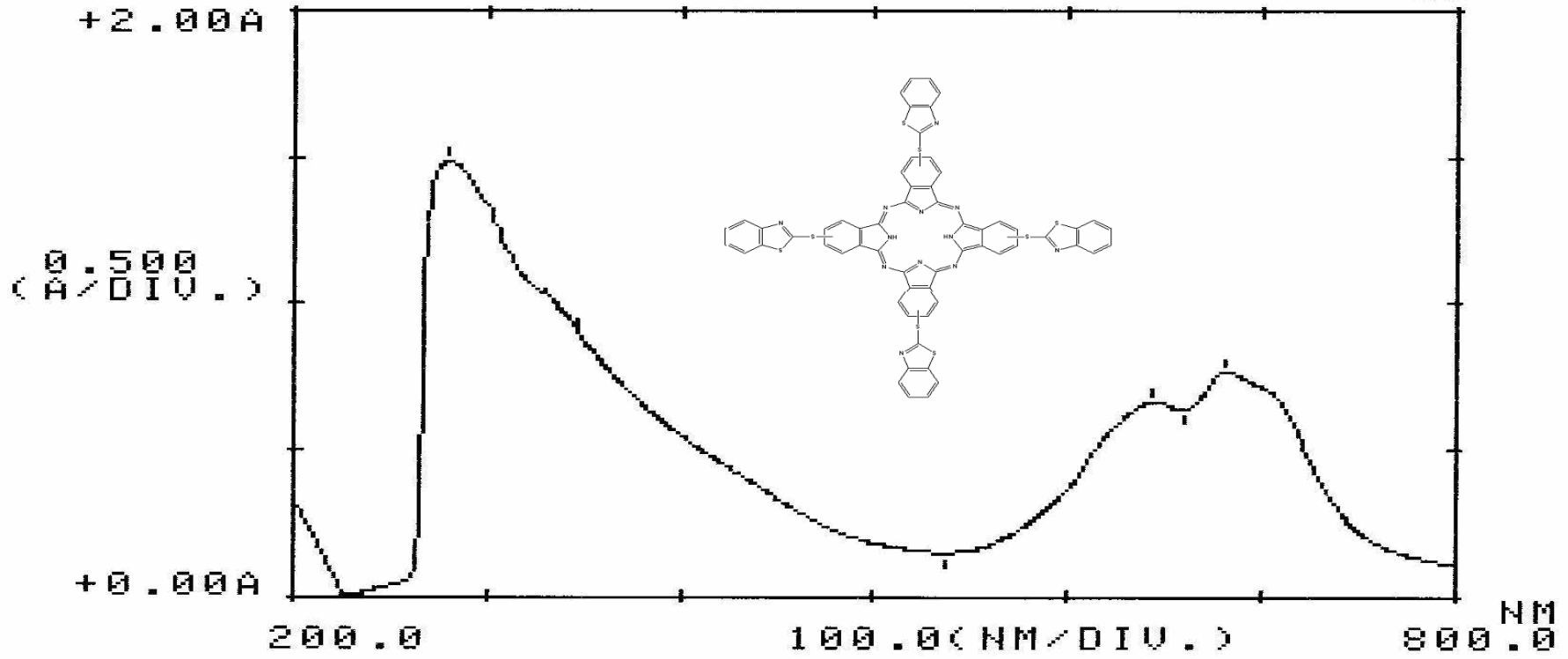


Şekil 6.35. 4 Bileşiğinin UV Spektrumu

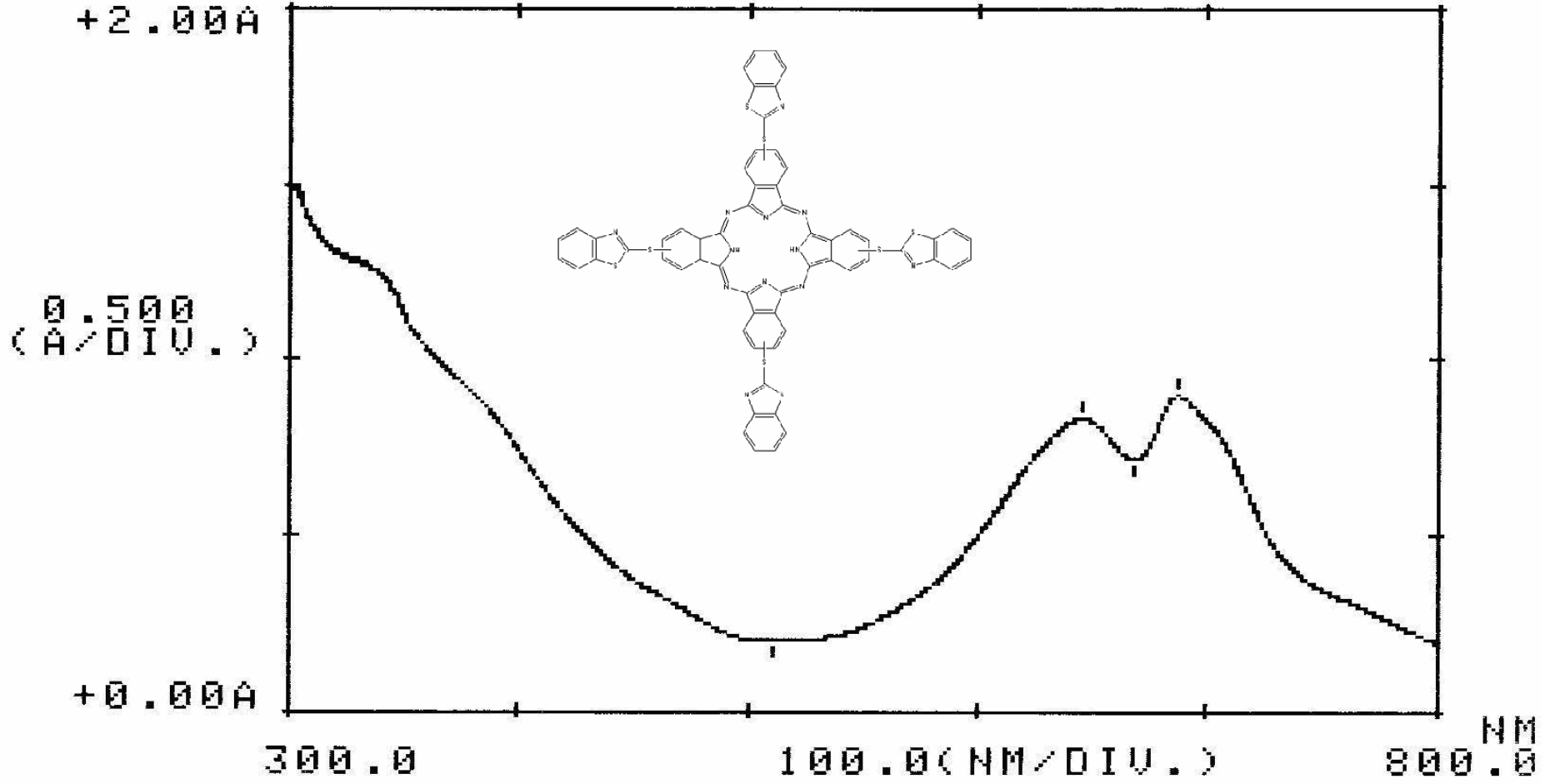


Şekil 6.36. 5 Bileşiğinin UV Spektrumu





Şekil 6.37. 6 Bileşiğinin UV Spektrumu



Şekil 6.38. 6 Bileşiğinin UV Spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

Kars merkeze bağlı Bařkaya köyünde 24.12.1978 yılında doğdu. İlkokul öğrenimini aynı köyde, ortaokulu ise M. Aydınalan Köyünde okudu. Lise öğrenimini Kars Cumhuriyet Lisesinde 1995 yılında bitirdi. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yerleşti. Buradan 1999 yılında mezun oldu. 31.9.1999 yılında öğretmen olarak göreve atandı. 2004 yılında Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. Halen Kafkas Üniversitesinde yüksek lisans yapmaktadır.